

Marc Pansu / Jacques Gautheyrou / Jean-Yves Loyer

L'analyse du sol

**Échantillonnage,
instrumentation
et contrôle**

préface de Maurice Pinta et Adrien Herbillon

MASSON 

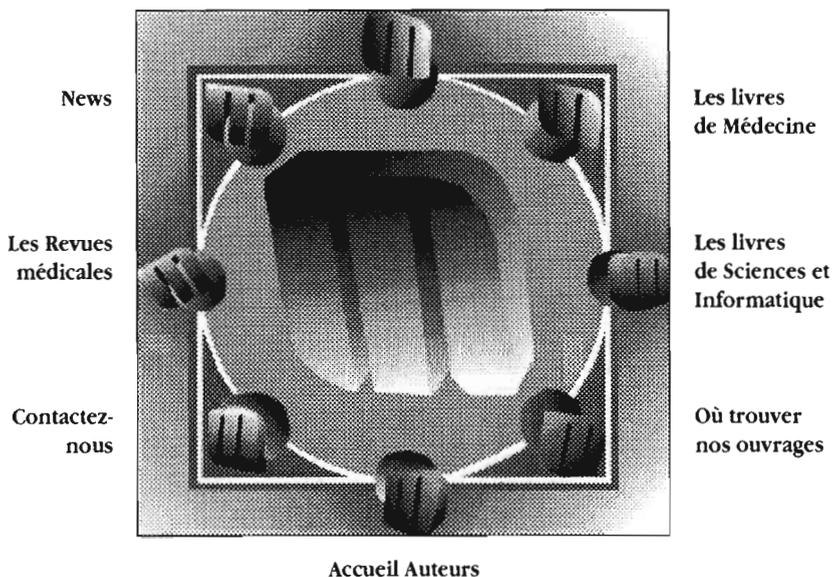
L'analyse du sol

**Échantillonnage,
instrumentation
et contrôle**

Contactez-nous sur le web

<http://www.masson.fr>

Bienvenue



Très complet, le site Masson a été conçu comme un outil de travail pour tous ceux qui souhaitent être informés efficacement dans les secteurs de la médecine et des sciences :

étudiants, enseignants, chercheurs et professionnels.

Le catalogue est consultable en ligne : livres et revues vous sont présentés en détail, ainsi que les nouveautés de chaque mois.

Marc Pansu / Jacques Gautheyrou / Jean-Yves Loyer

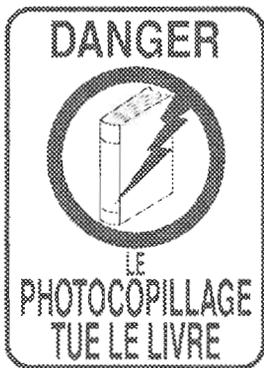
L'analyse du sol

**Échantillonnage,
instrumentation
et contrôle**

Préface de Maurice Pinta et Adrien Herbillon

MASSON 

Paris Milan Barcelone



Ce logo a pour objet d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, tout particulièrement dans le domaine universitaire, le développement massif du « photocopillage ». Cette pratique qui s'est généralisée, notamment dans les établissements d'enseignement, provoque une baisse brutale des achats de livres, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que la reproduction et la vente sans autorisation, ainsi que le recel, sont passibles de poursuites. Les demandes d'autorisation de photocopier doivent être adressées à l'éditeur ou au Centre français d'exploitation du droit de copie : 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris. Tél. : 01 44 07 47 70.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur, est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4. L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

© *Masson, Paris, 1998*

ISBN : 2-225-83130-0

Préface

Il est frappant de constater à quel point la connaissance du sol est devenue aujourd'hui primordiale. S'il fut un temps où l'on nommait «sol» ce qui n'était qu'une mince couche de terre jouant le rôle de réserve en nutriments nécessaires à la croissance des plantes cultivées, l'éclosion puis le développement de la Pédologie – c'est-à-dire de la Science des Sols – ont singulièrement élargi le champ scientifique et les domaines d'application couverts par cette discipline. En effet, les sols sont reconnus aujourd'hui comme des objets naturels dont les propriétés dépendent non seulement de la durée et de l'intensité des processus qui les ont façonnés, mais aussi de la nature de ceux que déclenchent les hommes qui les utilisent.

Il résulte que si certains de leurs attributs sont relativement stables, d'autres varient rapidement, non seulement dans l'espace, mais aussi dans le temps. Il convient, en conséquence, de suivre et de contrôler la qualité des sols à l'image de ce qui est fait pour la qualité des eaux et de l'air. L'analyse des sols trouve là toute sa justification et l'objet de cet ouvrage est d'en traiter d'une façon rigoureuse.

On connaît le rôle éminent joué par l'Orstom (Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération) dans le développement des connaissances relatives aux sols des régions méditerranéennes et intertropicales. Grâce à une large palette de cartes, de monographies et d'ouvrages traitant de leur genèse, les résultats des travaux des pédologues de cet Institut ont été ainsi largement diffusés. Ce qui n'est ni assez connu, ni assez reconnu, par contre, est le fait que ces innombrables études d'inventaire et de fonctionnement n'auraient pu voir le jour si l'Orstom n'avait disposé, en France et dans ses pays partenaires, d'infrastructures au sein desquelles des analystes compétents ont consacré le meilleur de leur temps à la mise en œuvre des outils et des savoir-faire indispensables à la pratique de l'analyse du sol. C'est au sein de cette communauté qu'a germé l'idée d'écrire cet ouvrage et nous devons gré aujourd'hui à plusieurs de ses membres, d'avoir avec persévérance, eu la volonté de mener cette tâche à bon terme.

Au cours de leur carrière, Jacques Gautheyrou et Marc Pansu, ingénieurs chimistes de formation, ingénieurs de recherche à l'Orstom, — il faut également associer le regretté Jean Susini, récemment décédé, l'un des initiateurs de la publication —, ont mis leur expérience au service de la chimie du sol et de la pédologie. Responsables de laboratoires de recherche et analyse, ils ne se sont pas cantonnés à produire des résultats. Ils ont aussi largement contribué à l'adaptation et à l'amélioration des performances des techniques analytiques, profitant au maximum du développement de l'instrumentation scientifique dans le domaine des méthodes physiques d'analyse, avec entre autre objectif, l'assurance qualité, l'un des critères de l'analyse industrielle et de la recherche scientifique.

Cet ouvrage bénéficie également de la présence, dans l'équipe des auteurs, de Jean-Yves Loyer, directeur de recherche à l'Orstom, pédologue spécialiste de la mise en valeur des sols salés et du développement des régions méditerranéennes et tropicales. Mieux que quiconque, il était à même de cautionner le rôle et l'importance de l'analyse du sol dans les sciences de la Terre. Ajoutons encore que les auteurs se sont constamment entourés des conseils de chercheurs, ingénieurs, techniciens de l'Orstom, du CIRAD, du CNRS et de l'INRA. La collaboration entre ingénieurs responsables de l'analyse et chercheurs de terrain qui doivent interpréter les résultats analytiques, confère une originalité certaine à l'ouvrage. On retrouve d'ailleurs cette collaboration dans les publications des auteurs, dans le domaine aussi bien de la méthodologie analytique que de l'application à la science du sol.

L'ouvrage comprend deux parties. La première traite des méthodes de prélèvement et d'échantillonnage, des tests de terrain, des tests qualitatifs précédant l'analyse, de la préparation de l'échantillon. La seconde partie présente les méthodes chimiques et instrumentales modernes : spectrométrie d'émission (flamme, plasma) et d'absorption (moléculaire et atomique en flamme et électrothermique), ionométrie, chromatographie en phases liquide et gazeuse, analyse élémentaire (C,H,N,O,S), pour se terminer avec deux intéressants chapitres sur la robotique en analyse instrumentale et sur le contrôle de qualité des résultats d'analyse.

Si l'on ne peut nier l'existence d'ouvrages sur l'analyse du sol, ou sur les méthodes particulières d'analyse physico-chimique, aucun ne présente une portée aussi générale, aucun n'est traité de façon aussi approfondie. Les auteurs se sont attachés à présenter leur publication d'une façon très didactique qui intéressera à coup sûr, non seulement le chimiste confronté aux problèmes d'analyse de sol, mais aussi les analystes qui, plus généralement, doivent s'initier aux méthodes modernes de la chimie analytique.

Si l'analyse du sol intéresse en premier lieu le chercheur pédologue, géologue fondamentaliste ou agronome, elle présente également un impact important dans bien d'autres domaines. La connaissance de l'environnement fait largement appel à l'analyse du sol, avec la recherche d'éléments ou composés toxiques susceptibles de contaminer le milieu, à la suite des rejets industriels via l'atmosphère ou les effluents liquides. L'industrie des fertilisants et leur utilisation exigent une parfaite connaissance du sol. Le génie civil, l'implantation de réseaux routiers ou ferrés nécessitent un bon discernement des propriétés physiques et chimiques du sol sous-jacent. L'industrie minière exploite certains constituants spécifiques du sol, comme les argiles, les carbonates, les oxydes, les silicates... et les services de recherche appliquée des industries chimiques, biotechnologiques et pharmaceutiques s'intéressent aussi à certains constituants organiques du sol.

Une bibliographie importante et des index alphabétiques complètent avantageusement l'ouvrage. Au total, l'œuvre est impressionnante et ne manquera pas d'intéresser non seulement le chimiste responsable de l'analyse, mais aussi l'ingénieur, le chercheur utilisateur des résultats.

Nous pouvons souhaiter le plus vif succès à ce nouvel ouvrage.

Maurice Pinta et Adrien Herbillon

Sommaire

Première partie : Échantillonnage	1
<i>Chapitre 1.1</i>	
Prélèvement d'échantillons	3
<i>Chapitre 1.2</i>	
Premiers tests de terrain	29
<i>Chapitre 1.3</i>	
Préparation des échantillons	45
<i>Chapitre 1.4</i>	
Matériels de broyage et tamisage	69
<i>Chapitre 1.5</i>	
Premiers tests qualitatifs au laboratoire	87
<i>Chapitre 1.6</i>	
Balances analytiques	95
<i>Chapitre 1.7</i>	
Séparations sur filtres et membranes	105
Deuxième partie : Instrumentation et contrôle	141
<i>Chapitre 2.1</i>	
Présentation des techniques analytiques	143
<i>Chapitre 2.2</i>	
Spectrométrie moléculaire	155
<i>Chapitre 2.3</i>	
Spectrométrie d'absorption atomique	173

<i>Chapitre 2.4</i>	
Spectrométrie d'émission	205
<i>Chapitre 2.5</i>	
Ionométrie	231
<i>Chapitre 2.6</i>	
Techniques chromatographiques	251
<i>Chapitre 2.7</i>	
Chromatographie en phase gazeuse	263
<i>Chapitre 2.8</i>	
Chromatographie en phase liquide	289
<i>Chapitre 2.9</i>	
Analyse élémentaire CHN-OS	311
<i>Chapitre 2.10</i>	
Automatisation et robotique au laboratoire	329
<i>Chapitre 2.11</i>	
Contrôle de qualité des résultats analytiques	367
Annexes	413
<i>Annexe 1</i>	
Classification des techniques analytiques utilisées pour l'étude du sol	415
<i>Annexe 2</i>	
Matériels et techniques analytiques Lexique bilingue des abréviations, sigles et acronymes	425
<i>Annexe 3</i>	
Chimie des sols et système international de mesure (SI)	443
<i>Annexe 4</i>	
Tables statistiques	447
<i>Annexe 5</i>	
Classification et référentiel des sols	455
<i>Annexe 6</i>	
Adresses matériels et outils analytiques	461
<i>Annexe 7</i>	
Tableau périodique des éléments	483
Index	487

Remerciements

Cet ouvrage a été réalisé à l'Orstom, Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération. Il vise à synthétiser 50 ans d'expérience de cet organisme dans l'installation, la mise au point ou la collaboration à des laboratoires d'analyse en France, dans les départements et territoires d'Outre-mer et dans divers pays du monde: Algérie, Bolivie, Brésil, Burkina-Faso, Cameroun, Congo, Côte d'Ivoire, Équateur, Liban, Maroc, Niger, Mexique, Sénégal, Syrie, Togo, Tunisie.

Merci à Monsieur Gérard Winter, ex-directeur général de l'Orstom, MM. Georges Pedro et Jean-Yves Martin, ex-présidents des commissions scientifiques « Hydrologie-pédologie » et « Sciences de l'ingénieur et de la communication » ainsi qu'à Michel Rieu, Antoine Cornet, Guy Hainnaux et Claude Paycheng, pour leur soutien à ce projet.

Nous remercions particulièrement Monsieur Maurice Pinta, auteur de nombreux livres et publications en chimie analytique, pour l'intérêt qu'il a manifesté, depuis le début à ce travail et le temps qu'il a consacré à la relecture constructive des manuscrits. Nous exprimons également notre reconnaissance à Monsieur le professeur Adrien Herbillon, ex-directeur du centre de pédobiologie (CPB) du CNRS à Nancy pour son soutien permanent à ce projet et l'encadrement des corrections.

Le manuscrit a été enrichi de nombreuses corrections et remarques des spécialistes de la physico-chimie analytique et de l'analyse du sol. Tout d'abord, il convient de remercier M. Francis Sondag, directeur du laboratoire des formations superficielles de l'Orstom à Bondy et Mme Florence Le Cornec, ingénieur spectrographiste à l'Orstom, pour le chapitre 2.4 et pour les corrections des autres chapitres. Notre gratitude s'adresse à Monsieur Thibault Sterckeman, directeur du laboratoire d'analyses de sol de l'INRA à Arras et président de la commission de normalisation « Qualité des sols-méthodes chimiques » à l'AFNOR, pour l'accueil chaleureux à ce travail et la pertinence de ses apports. Nous remercions les spécialistes de la recherche analytique du CPB-CNRS,

Mme T. Chone, MM. E. Jeanroy, J.M. Portal, J. Rouiller, G. Belgy, D. Merlet, pour leurs corrections et remarques. Des remerciements sont aussi adressés à Messieurs J.P. Legros (pédologue à l'INRA-Montpellier) pour ses encouragements et corrections sur l'échantillonnage et le contrôle de qualité des analyses, F. Laloe, statisticien-Orstom, pour la correction du chapitre 2.11, C. Riandey, spectrographiste-Orstom, pour la correction des chapitres 2.3 et 2.4, M. Misset, pédologue-Orstom, pour la fourniture de l'annexe 3.

De nombreux spécialistes apportent des éléments à la réalisation de cet ouvrage, parmi lesquels Mmes A. Bouleau, S. Doulbeau, M. Gautheyrou, E. Gavinelli, M. Gérard, M.C. Larre-Larrouy, G. Millot, M.L.Richard, I. Rochette, P. Talamond, MM. G. Bellier, J. Bertaux, J.C. Brion, B. Dabin, J. Fardoux, C. Hanrion, M. Marly, G. de Noni, P. Pelloux, J. Pétaud, A. Plene-cassagne, E. Roose, M. Sourdat, M. Sicot, J.C. Talineau, J.F. Vizier, P. Zante (Orstom), MM. A. Aventurier et P. Fallavier (CIRAD-Montpellier), P. Botner (CNRS-Montpellier), Mme M. Dosso (CNEARC-Montpellier). Qu'ils en soient sincèrement remerciés. Enfin, nous adressons nos remerciements chaleureux à Mme S. Rigollet pour le secrétariat informatisé, à Mme C. Dieulin et M. P. Raous pour leurs aides ponctuelles à des problèmes de bureautique, et à M. E. Elguero pour le calcul formaté de certaines tables statistiques.

Les auteurs

In memoriam Jean Susini

Cet ouvrage a été entrepris à l'initiative de Jean Susini. Il a lui-même participé à sa rédaction avant son décès brutal, en juillet 1994. Jean Susini, ingénieur chimiste, était entré à l'Orstom après guerre, au sortir d'une épreuve difficile de déportation. Parmi les pionniers de cet institut naissant, il a participé activement à l'élaboration de ses structures de recherche et en a suivi l'évolution. Sa spécialité l'a amené à collaborer à l'installation et au fonctionnement de laboratoires d'analyses physico-chimiques de sols, d'eaux et de plantes dans divers pays, en particulier en France, au Cameroun, en Algérie et en Tunisie.

C'était un homme de principe, qui croyait en l'homme et en sa capacité de prendre en main l'avenir. Il appréciait le progrès, avec une certaine prudence vis-à-vis des nouvelles technologies dont il voulait percer le fonctionnement intime, pour mieux les utiliser au service d'un développement durable. Il était aussi en quête de choses simples; par exemple, il cherchait toujours les techniques de faible coût pour répondre à un problème analytique donné, sans exclure, pour autant, les techniques les plus complexes si elles s'avéraient nécessaires. Avant tout, il refusait que les hommes de terrain et de laboratoire perdent leur âme en devenant les simples presse-boutons de machines élaborées loin d'eux. Jean Susini avait trop souvent constaté que beaucoup d'instruments sont sous-utilisés voire inutilisés sans formation des hommes.

C'est pour tout cela qu'il voulait faire ce livre et nous espérons avoir été fidèles à son objectif.

Les auteurs

Première partie

Échantillonnage

Prélèvement d'échantillons

1. Introduction	4
2. Buts recherchés	5
2.1. Étude de la genèse du sol	5
2.2. Cartographie	5
2.3. Diagnostic et contrôle de fertilité ou de pollution	7
3. Méthodes de prélèvement	7
3.1. Prélèvements à la tarière manuelle	9
3.2. Prélèvements avec engins mécaniques	13
3.3. Prélèvements à partir d'une fosse	14
3.4. Prélèvements à buts agronomiques	15
3.5. Échantillons de référence	15
3.6. Prélèvements spéciaux	16
4. Prélèvement des solutions du sol	24
4.1. Prélèvement des eaux libres du sol	24
4.2. Prélèvement des eaux libres et liées du sol	24
5. Prélèvements de gaz du sol	26
Bibliographie citée	27
Bibliographie complémentaire	28

1. Introduction

La pédologie, science naturelle et d'observation, a longtemps utilisé des données empiriques accumulées par des générations de gens de terrain, botanistes, agriculteurs, forestiers, éleveurs... Elles étaient l'unique source de connaissance sur les sols considérés comme un simple support du couvert végétal naturel, ou de la production agricole. À partir de ces observations étaient définies et hiérarchisées des situations de sol selon leurs potentialités de production « naturelle ».

Rapidement, l'utilisation des fertilisants pour maintenir la qualité des terres, augmenter les rendements, corriger certains défauts, et parfois pour remédier à d'importants déboires dans la production, a rendu nécessaire un diagnostic plus précis des terres; il a fallu « mieux connaître les sols pour mieux les utiliser ».

Différentes méthodes d'étude et de caractérisation du sol en place ont été proposées qui toutes débouchaient sur des prélèvements d'échantillons de la couche arable, pour des analyses de « chimie agricole » essentiellement. Les résultats de celles-ci servaient à affiner les prévisions et à guider la fertilisation.

D'abord à but agricole, ces analyses ont été progressivement élargies à des problématiques plus fondamentales à mesure que progressaient « les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol » (Chamayou et Legros, 1989). Elles étalent aujourd'hui une panoplie de méthodes des plus simples aux plus sophistiquées, souvent empruntées à d'autres disciplines (géologie, géophysique, sciences médicales...), et adaptées aux sciences du sol.

L'éventail des possibilités analytiques est aujourd'hui tel qu'il est indispensable de définir au préalable le pourquoi de ces déterminations, c'est-à-dire le but recherché : du choix du type d'analyse à réaliser dépend la manière d'exécuter le prélèvement. Il est donc nécessaire que l'échantillonnage du sol en place corresponde bien à la problématique et soit surtout correctement effectué. L'interprétation ultérieure qui sera faite des résultats en dépend. Ce sont les premières sources d'erreurs qu'il convient de bien maîtriser : le pourquoi et le comment des prélèvements.

Les différents traitements statistiques classiques ou géostatistiques des données analytiques qui seront appliqués par la suite aux résultats supposent que soit mis en place un protocole précis de prélèvement quant au plan d'échantillonnage et au nombre d'échantillons. Le traitement géostatistique nécessite par exemple la prise en considération d'un nombre minimum de mesures de terrain, ou de déterminations analytiques (de l'ordre de 50) pour permettre une interprétation valable du variogramme. Celui-ci exprime la variation spatiale et la « portée » du paramètre mesuré, et doit permettre une cartographie des tendances en courbes d'isovaleurs, avec l'hypothèse de stabilité spatiale du type de variabilité du paramètre mesuré. Si des variations temporelles doivent être appréhendées, il est évident qu'un nombre plus élevé de données est nécessaire.

Ces trois composantes, **but recherché, méthodologie du prélèvement et enfin type de traitement** des résultats, doivent être connus *a priori*, dans toute démarche d'analyse de sol.

2. Buts recherchés

Le protocole du prélèvement de sol sur le terrain peut être fort différent selon les objectifs. Ceux-ci sont d'une telle diversité qu'il est difficile de tous les passer en revue. Néanmoins, les principaux thèmes de recherche, qu'il s'agisse de travaux fondamentaux ou appliqués, peuvent être regroupés en plusieurs grandes rubriques auxquelles correspond, *grosso modo*, une méthode de prélèvement.

2.1. Étude de la genèse du sol

Elle est généralement menée conjointement avec des approches géologiques, géographiques, paléogéographiques, géomorphologiques... L'unité spatiale considérée peut être variable dans ses dimensions, depuis le simple profil pédologique, la séquence et la chaîne de sols, jusqu'au bassin versant. Cette approche effectuée autrefois relativement ponctuellement, reposant sur un concept verticaliste, et visant à une caractérisation morphologique, puis physico-chimique fine du pédon¹ ou solum², est donc progressivement passée à des unités d'observation élargies spatialement.

Plus tard, cette démarche de caractérisation du sol a été complétée par des études de micro-organisation et d'organisation séquentielle faisant donc appel à d'autres méthodes d'analyse comme la micromorphologie par exemple.

La tendance la plus récente dans ce domaine des études pédogénétiques s'attache à la compréhension des mécanismes fonctionnels qui orientent l'évolution des sols. De nouvelles méthodes de mesure, de certains paramètres évolutifs, de prélèvement et d'analyse, au niveau de la solution du sol en particulier, ont été mises en œuvre.

Un des principaux problèmes de ce type de travaux à finalité pédogénétique est celui de la représentativité des prélèvements de terrain, dont les résultats vont faire l'objet d'interprétations. N'étant pas effectués de manière systématique, ils doivent reposer sur un choix judicieux des sites de prélèvements; compte tenu de la variabilité de certaines caractéristiques du sol, ce sont l'étude du paysage, l'expérience et le sens du terrain qui vont déterminer les meilleurs sites d'observation pour réaliser des prélèvements représentatifs.

2.2. Cartographie

Ces prélèvements sont aussi variés que les échelles d'intervention sont possibles; ils ont aussi des finalités diverses : inventaire des sols, synthèses

1. Pédon : volume élémentaire nécessaire et suffisant pour définir à un instant donné l'ensemble des caractères structuraux et des constituants matériels du sol. Les dimensions latérales doivent être suffisamment grandes (1 à 10 m² selon les sols) pour permettre l'étude de la nature de tous les horizons (extrait de Lozet J. et Mathieu C., 1993. - Dictionnaire de Science du Sol, Lavoisier, Paris).

2. Solum : tranche verticale d'une couverture pédologique observable dans une fosse ou une tranchée (Référentiel pédologique, INRA, 1992).

cartographiques, cartes de mise en valeur agricole, forestière, pastorale, prospections géotechniques.

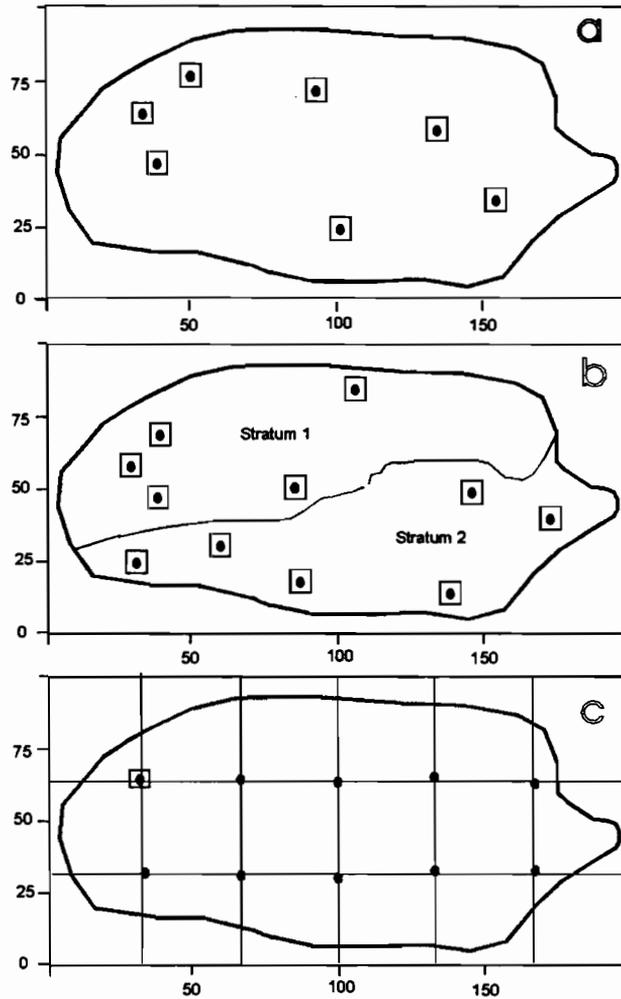


Fig. 1. — Trois types de plans d'échantillonnage d'un site (d'après Crépin et Johnson, 1993) :

- a = échantillonnage aléatoire,
- b = échantillonnage aléatoire stratifié,
- c = échantillonnage systématique (maille carrée).

Dans les premiers cas le travail réalisé à petite ou moyenne échelle a pour but de dresser des cartes de sols, simples inventaires destinés à la planification régionale. La méthode de prospection et de prélèvement est alors calée sur la reconnaissance d'unités pédologiques homogènes, définies le plus souvent à partir de documents préinterprétés (cartes de base, photos aériennes, images satellites), ou parfois directement à partir du terrain. Ces unités homogènes

doivent être caractérisées par un ou plusieurs profils représentatifs du **sol type**, dont la description, les résultats des analyses physico-chimiques et minéralogiques, servent généralement de **profil de référence**.

Deux considérations doivent toujours être présentes à l'esprit (Legros, 1996) :

1) l'échantillonnage sur le terrain est une phase essentielle, car la variabilité du terrain est considérable ; l'erreur d'échantillonnage peut hypothéquer la représentativité de l'échantillon prélevé ;

2) dans la majorité des cas les prélèvements ne sont pas effectués de manière aléatoire ou systématique (Fig. 1) mais choisis le mieux possible en fonction de connaissances ou de tests de terrain, de manière assez arbitraire.

2.3. Diagnostic et contrôle de fertilité ou de pollution

Une application agronomique directe est souvent la finalité de l'opération: cultures pluviales (céréaliculture, arboriculture, pâturages), foresterie, cultures irriguées diverses. Il s'agit alors de caractériser à grande échelle une aire géographique définie, et dont les limites sont parfois naturelles, mais souvent artificielles (périmètre, parcelles). En outre, un premier diagnostic étant fait, il s'avère très utile et même indispensable de suivre l'évolution de tel paramètre (N, P, K, matières organiques, polluants divers...) dans le temps sous l'impact de la mise en valeur, et donc de revenir sur les mêmes sites pour un nouveau prélèvement ; celui-ci doit donc être précisément situé dès le départ de l'opération. Le plan d'échantillonnage peut être de plusieurs types :

- aléatoire, par exemple par tirage au sort dans une maille quadrillée numérotée (Fig. 1a),
- soit aléatoire stratifié selon plusieurs aires prédéfinies de sous-populations (Fig. 1b),
- soit systématique sur une ou plusieurs lignes et à des distances régulières (notion de transect),
- soit systématique au centre ou aux intersections, d'un maillage régulier à deux directions (maille carrée, Fig. 1c), plus rarement à trois directions (maille triangulaire).

Les deux derniers types de prélèvements systématiques sont faciles à mettre en œuvre et apportent des résultats comparables, lorsque le terrain est relativement homogène, sans facteur de perturbation et sans tendance ni gradient apparent. Des erreurs peuvent être induites lorsque le périmètre a été préparé ou traité selon un tracé régulier (défoncement, sous-solage, épandages chimiques...), un plan d'échantillonnage aléatoire est alors préférable.

3. Méthodes de prélèvement

Dans tous les cas, hormis pour les plans de prélèvement systématiques, le choix précis du site de prélèvement doit tenir compte de certains facteurs extérieurs qui peuvent avoir une influence directe sur les caractéristiques du sol sous jacent : micro-relief et occupation du sol (végétation naturelle arborée, ou cultures par exemple), et aussi proximité de certains tracés de circulation, de conduites enterrées, ou d'ouvrages divers.

Une fois le site retenu, caractérisé quant à son emplacement (en particulier par ses coordonnées), et décrit quant à son environnement (PrISO11259, 1997 ; PrISO10381-1, 1997), le prélèvement lui-même s'effectue soit directement à l'aide de tarières manuelles, ou mécaniques, soit après creusement d'une fosse pédologique, au piochon ou à la pelle (Fig. 2). Les coupes de talus, de carrières, ou de berges de cours d'eau, les puits, utilisés avec prudence, apportent un bon complément aux observations du pédologue cartographe mais sont la plupart du temps à proscrire pour la réalisation de prélèvements représentatifs.

Il est possible, selon la finalité, de distinguer :

- les prélèvements pédologiques : prélèvements permettant d'analyser la succession verticale des divers horizons, de faire des comparaisons et quelques premières interprétations sur le terrain (lessivage et accumulation de certains éléments, par exemple : éluviation, illuviation) ;

- les prélèvements à buts agronomiques : il s'agit de prélèvements parfois volumineux effectués à l'intérieur du profil cultural pour l'évaluation de la fertilité des terres ou la recherche de polluants.

Les principaux modes de prélèvement de ces échantillons de sols sont présentés ci-après.

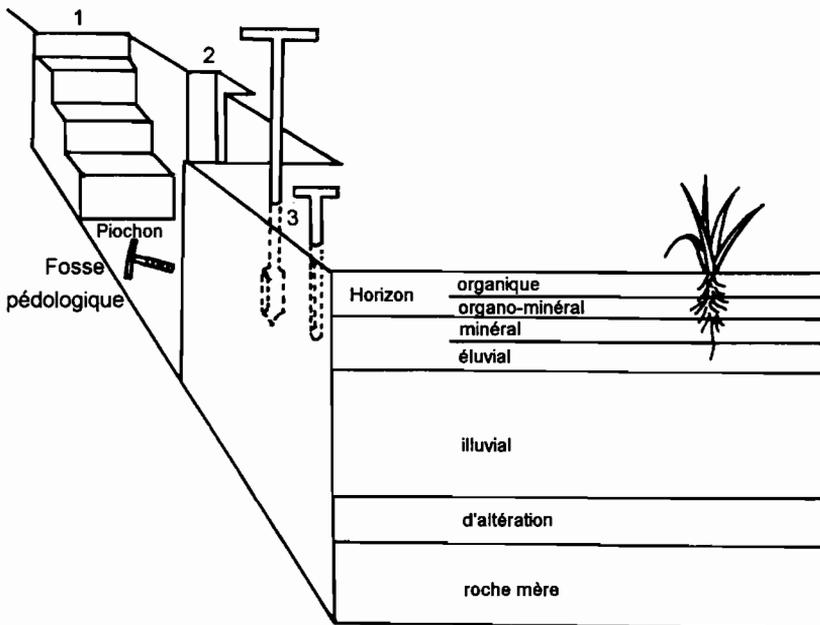


Fig. 2. — Types de prélèvements dans un profil schématisé (supposé ici évolué et lessivé) :

- 1 - en marche d'escalier,
- 2 - verticalement sur la coupe,
- 3 - à la tarière.

3.1. Prélèvements à la tarière manuelle

L'observation et la description du sol sont, dans ce cas, limitées en raison de la perturbation apportée lors du forage: couleur, texture, pierrosité, enracinement, peuvent cependant être appréciées *in situ* (Cf. chapitre 1.2). Des outils différents sont utilisés selon la nature du sol, sa friabilité, sa plasticité, son induration.

3.1.1. Tarières hélicoïdales

Ces tarières « helix » sont les plus communes (Fig. 3a), elles sont utilisables dans la plupart des sols lorsque ceux-ci ne sont pas trop indurés, caillouteux, ou cimentés (par du gypse, du calcaire ou des oxydes de fer). Les diamètres de l'hélice sont très variables, de quelques centimètres (4 cm) à quelques dizaines de centimètres (30 cm). Les plus courantes sont de l'ordre de 7 à 8 cm de diamètre ; celles pour prélèvement dans les sols sableux ont par exemple une hélice plus fermée que les autres (Fig. 3b) ; d'autres sont adaptées à la perforation de sols graveleux (Fig. 3c). Des modèles spéciaux peuvent être fabriqués à la demande, mais l'acier doit être suffisamment résistant pour ne pas se voiler à l'effort.

L'outil est soit soudé à une tige en acier rigide, soit vissable et adaptable, ainsi que le tourne-à-gauche, à des tiges rallonges permettant d'accéder à de grandes profondeurs, jusqu'à 10 mètres environ. Dans ce cas une plate-forme de guidage est utile pour maintenir la verticalité, et éviter le balancement du train de tige. Dans les cas les plus faciles (sols de texture grossière, horizon labouré...), le manche de tarière peut être plus léger, en deux parties ou même pliable.

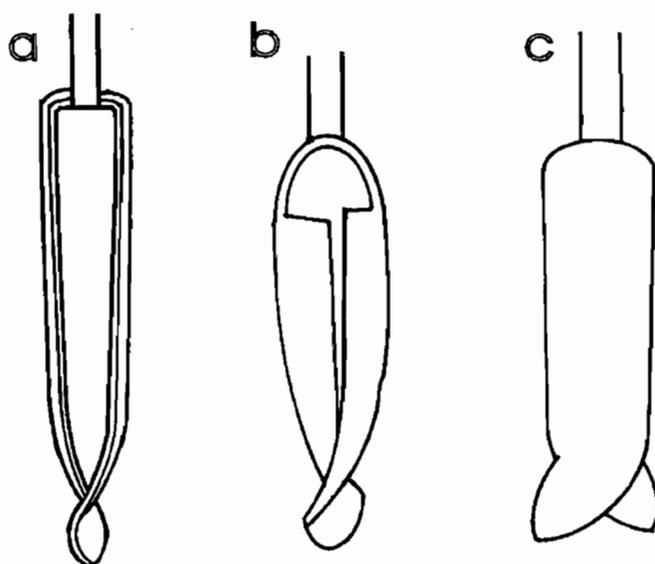


Fig. 3. — Tarières hélicoïdales :

- a = modèle standard,
- b = modèle adapté aux sols sableux,
- c = modèle adapté aux sols graveleux.

Les prélèvements d'échantillons se font donc selon différentes profondeurs, généralement repérées sur la tige.

3.1.2. Tarière dite australienne

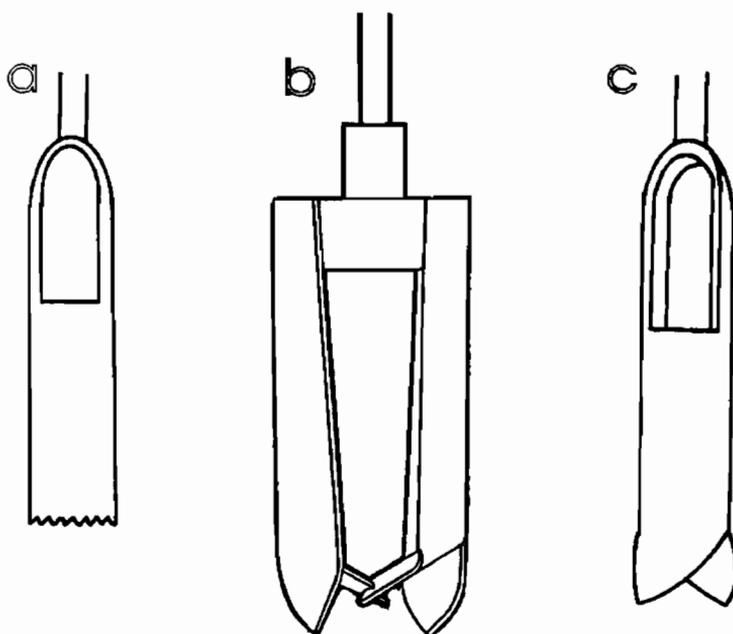


Fig. 4. — Quelques outils adaptés aux sols indurés ou graveleux :
 a = tarière australienne,
 b = tarière pour sols très compacts,
 c = tarière type Riverside (États-Unis).

L'outil est un cylindre d'une dizaine de centimètres de hauteur, et dont la base est munie de dents coupantes (Fig. 4). Il permet de perforer des matériaux relativement indurés, impénétrables à la tarière hélicoïdale, mais la remontée de l'échantillon est délicate, surtout s'il est sec et très désagrégé. La profondeur du prélèvement est ainsi souvent limitée à la longueur du bras qui récupère cet échantillon au fond du trou de tarière. Ce type de tarière est néanmoins fort utile pour traverser un horizon compacté ou cimenté, peu profond.

3.1.3. Tarière Riverside

Elle est construite sensiblement sur le même principe d'un cylindre, mais seulement à deux dents; la hauteur de prélèvement est plus importante que celle de l'australienne, 15 à 20 cm (Fig. 4). Le diamètre standard est de 7 cm; elle est utilisée pour la perforation de sols graveleux.

3.1.4. Tarières semi-cylindriques

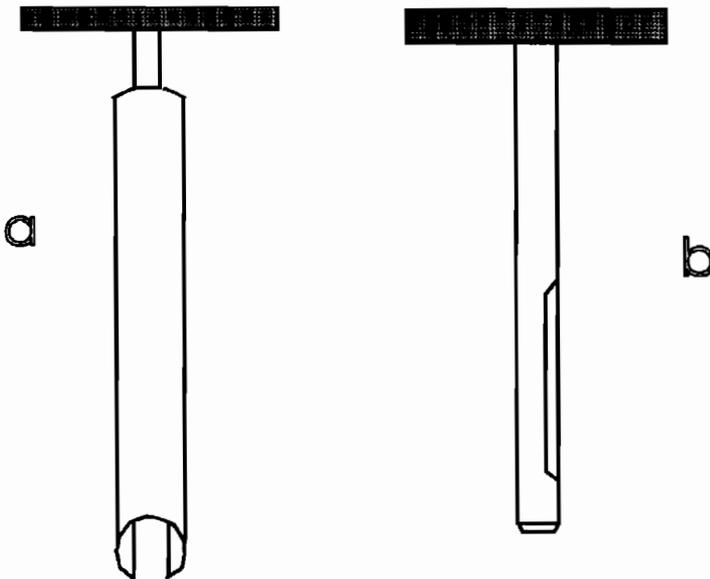


Fig. 5. — Tarière semi-cylindrique (sols tendres, non caillouteux, mangroves...) :
 a = pelle à vase,
 b = tarière pour échantillons non remaniés (longueur 0,6 à 1,2 m).

Appelées aussi « tarières gouges », elles sont constituées d'une portion de cylindre (plus de la moitié), à bords tranchants ; elles permettent, dans les terrains tendres et non caillouteux, de prélever une carotte de sol peu perturbé (ELE International¹). Les plus fréquemment utilisées en agronomie sont légères, relativement fragiles, et de très petit diamètre (30 mm et parfois moins, 19 mm). L'échantillon est donc limité en volume, mais continu, il permet d'avoir une bonne idée de la morphologie du profil cultural et de la succession des horizons superficiels (Fig. 5b).

En domaine de mangroves, on utilise « la pelle à vase » (Fig. 5a). Construite sur le même modèle semi-cylindrique, mais large d'une dizaine de centimètres, et longue de 120 cm environ, elle permet de prélever une carotte importante de sol. Son utilisation est strictement limitée aux vases organiques gorgées d'eau. Elle rend de grands services dans les mangroves, par sa maniabilité et sa rapidité d'emploi qui permettent de réaliser un grand nombre de prélèvements de carottes continues, et d'y effectuer des mesures immédiates sur échantillons non perturbés (pH, par exemple, pour définir l'acidité potentielle).

1. Adresse en annexe 6.

3.1.5. Tarières spéciales

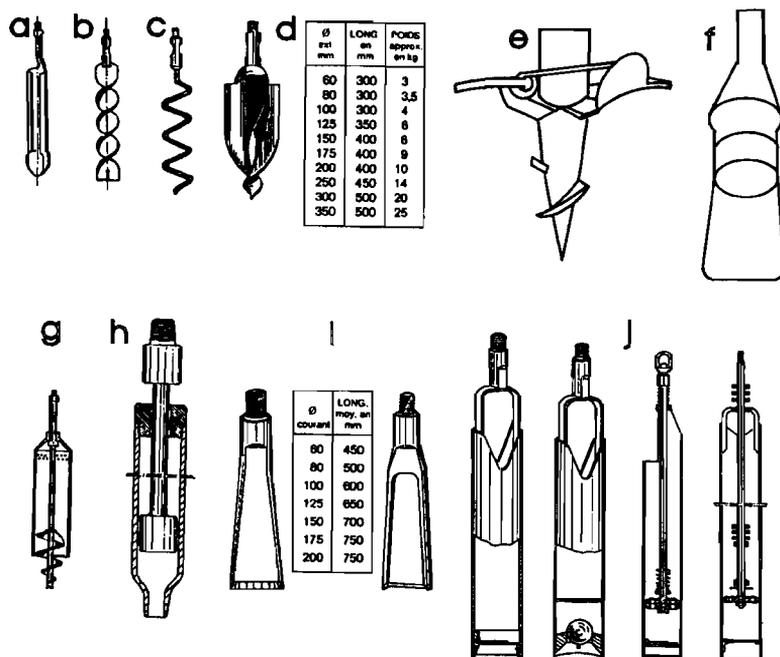


Fig. 6. — Exemples d'outils spéciaux (Bonne-Espérance) :

- a = tarière à bec,
- b = tarière rubanée,
- c = tarière tire-bouchon,
- d = tarière pour le forage par rotation des terrains de surface, argiles, argiles sableuses,
- e = tarière pour sols à graviers,
- f = outil spatulé,
- g = tarière à cloche et spirale pour forage en rotation et prélèvement dans les sables fins,
- h = appareil batteur,
- i = trépan casse-pierres plat ou à joues,
- j = soupapes diverses utilisables dans les matériaux gorgés d'eau.

Pour des besoins plus spécifiques, ou pour s'adapter à des terrains particuliers, des outils spéciaux sont disponibles chez certains fabricants, ou conçus par les utilisateurs eux-mêmes (Fig. 6) : tarières à bec, rubanées, tire-bouchon, à graviers, spatulées, trépan casse-pierres plat ou à joues, tarières à cloche et spirale pour forage en rotation et prélèvement dans les sables fins, soupapes diverses utilisables dans les matériaux gorgés d'eau.

3.2. Prélèvements avec engins mécaniques

3.2.1. Tarières motorisées

L'outil est constitué d'une vis spirale d'un mètre de long environ (la vis peut être limitée à quelques dizaines de centimètres à la base de la tarière). Celle-ci est mise en rotation à l'aide d'un moteur à essence portatif, muni de bras qui permettent sa tenue au-dessus du sol par deux personnes. L'échantillon de sol est remonté en surface de façon continue par la rotation de la vis sans fin; il est totalement perturbé, et l'identification de sa profondeur est même impossible. Installable rapidement, son utilisation se limite à la perforation de trous pour différents usages, ou pour le contrôle de la profondeur d'une strate indurée par exemple, mais est totalement inadaptée aux prélèvements de sols, même si la tige tarière n'est spiralée que sur une certaine hauteur.

3.2.2. Les foreuses et carottiers

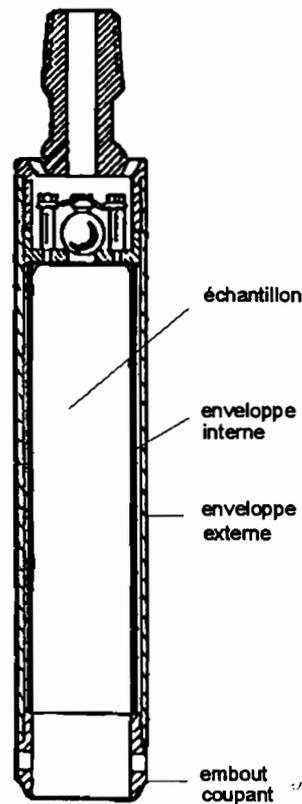


Fig. 7. — Appareil de prise d'échantillons intacts agréé par le Laboratoire du Bâtiment et des Travaux publics. Cet appareil est monté avec une enveloppe intérieure en deux parties, ce qui facilite l'extraction d'une seconde enveloppe en tôle mince contenant l'échantillon. L'appareil est enfoncé dans le sol, soit par percussion, dans ce cas il est normalement surmonté d'un appareil à battre et d'une masse-tige reliée aux tiges; soit par une pression obtenue avec des vérins prenant appui sur un montage spécial.

Il s'agit d'engins nettement plus encombrants qui nécessitent un environnement matériel et humain relativement important pour être mis en œuvre. Certains sont roulants et peuvent être tractés sur le terrain et utilisés à partir d'un véhicule de commande.

Des systèmes à percussion sont parfois utilisés; ils sont prolongés par des « tarières gouges » ou cylindriques renforcées et à tête coupante, qui permettent des échantillonnages peu perturbés sur plusieurs mètres de profondeur (Fig. 7).

D'autres, comme le « carottier à piston stationnaire », une fois mis en place, fonctionnent de façon autonome. Ce dernier a été utilisé par exemple dans les vases argileuses des mangroves du Sénégal par Marius (1978). Il permettait de retirer des carottes successives d'un mètre de longueur, jusqu'à 10, 12 mètres de profondeur. Son utilisation est lourde à mettre en œuvre ; elle est de plus limitée par la nature de la vase qui doit être exclusivement argileuse, car la présence d'un simple lit sableux bloque le carottage. De tels prélèvements apportent de précieux renseignements sur l'épaisseur, les caractéristiques et l'ambiance physico-chimique des vasières profondes.

3.3. Prélèvements à partir d'une fosse

L'opération se fait après creusement d'une fosse ou d'une tranchée à bords verticaux (Fig. 2), et de profondeur variable selon les objectifs (profil cultural, profil pédologique, profil d'altération).

C'est une méthode sûre, car elle s'effectue normalement après un examen minutieux et une description préalables du profil pédologique. Les limites d'horizons, irrégularités, anomalies, sont identifiées et il est ensuite aisé de réaliser des prélèvements systématiques ou de façon sélective.

3.3.1. Prélèvement en vrac

Il est simple à mettre en œuvre mais requiert cependant certaines précautions :

- le prélèvement doit être effectué avec un instrument propre (piochon, couteau), du bas vers le haut de la fosse ; il est généralement réalisé dans les limites des horizons précédemment identifiés, mais peut être fait systématiquement tous les 10, 20 cm...
- il est nécessaire de prélever une quantité supérieure aux besoins des analyses de façon à pouvoir réaliser une bonne homogénéisation au laboratoire ; les quantités prélevées sont variables : généralement 250 g, 500 g, ou 1 kg, parfois plus lorsque le sol est caillouteux, et encore plus si besoin (pour conserver un échantillon témoin par exemple) ;
- la conservation de ces échantillons en vrac se fait en sacs (toile putrescible ou plastique), ou bien en boîtes diverses ;
- l'étiquetage doit être clair, bien lisible, indélébile et précis, de façon à ne poser aucune ambiguïté pour la suite des opérations.

3.3.2. Prélèvements sélectifs

Selon les hétérogénéités reconnues à l'examen du profil, il est souvent intéressant de réaliser de petits prélèvements particuliers, distincts et complémentaires du prélèvement en vrac : concentration d'amas salins, cristaux, taches,

nodules, concrétions, auréoles d'altération, revêtements... Ils sont effectués de façon minutieuse, de préférence directement sur le terrain si les conditions le permettent, sinon au laboratoire à partir de l'échantillon initial.

Des échantillons non perturbés, respectant la structure, peuvent être nécessaires : petits agrégats, mottes, prismes... Si leur prélèvement ne pose pas de problème particulier, leur transport nécessite certaines précautions (emballages rigides et coton).

3.4. Prélèvements à buts agronomiques

Quel qu'en soit le but, ces prélèvements concernant les multiples facettes de la mise en valeur agricole du sol doivent prendre en considération des aspects spatiaux, mais aussi temporels.

Dans un espace cultivé ou préparé pour une culture, donc perturbé, il est indispensable d'établir un plan de prélèvements dans les trois dimensions.

En sols préparés, c'est la profondeur travaillée du sol qu'il est nécessaire d'atteindre, ou bien les quelques centimètres superficiels où sont concentrés la plupart des éléments nutritifs en sols de prairie ou même forestiers. Dans tous les cas, la profondeur du prélèvement doit être uniforme et répétée de manière identique de façon à pouvoir comparer des données provenant d'une même épaisseur de sol (teneur en matière organique par exemple).

Dans l'espace horizontal, un plan d'échantillonnage (Fig. 1) se doit d'être prédéterminé et adapté au type d'essai ou à la morphologie du terrain, à sa superficie. S'il est toujours préférable d'exécuter un nombre important de prélèvements, en pratique on retient en moyenne une quinzaine de points à l'hectare qui serviront souvent à la confection d'un échantillon moyen.

Le prélèvement, au moins en surface, s'effectue à la bêche, généralement mieux adaptée que la tarière aux risques ponctuels d'hétérogénéité.

Des controverses existent toujours à propos des variations significatives dans le temps des éléments nutritifs du sol au cours du cycle cultural. Il est donc recommandé de tenir compte de la période de végétation pour effectuer une prise d'échantillon. Celle-ci doit aussi être effectuée avant ou sinon seulement plusieurs mois après un apport de fumure organique, engrais, fertilisant ou amendement correcteur.

3.5. Échantillons de référence

Il est utile, sinon indispensable, de posséder au laboratoire un à trois échantillons témoins différents et servant à réaliser une gamme étalée de certaines déterminations (granulométrie, sels solubles, éléments organiques...). Ces échantillons sont inclus dans des séries normales d'analyse afin de vérifier la fidélité des résultats et d'éviter certaines dérives qui, sinon, peuvent passer inaperçues. Le résultat de référence est obtenu par une première analyse effectuée par trois personnes. Il est ainsi nécessaire de garder en réserve un échantillon témoin en grande quantité. Celui-ci est obtenu par prélèvement d'un gros volume de sol qui doit être soigneusement homogénéisé, après séchage et tri des éléments grossiers, par exemple en le roulant dans un fût de 200 litres, en utilisant une bétonneuse ou par retournements du tas.

Il existe, en matière d'analyse de sols, des réseaux internationaux d'échanges comme celui basé aux Pays-Bas : I.S.E. (International Soil Analytical Exchange, Department of Soil and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University). Ce dernier, qui compte environ 300 laboratoires adhérents répartis dans 69 pays, est susceptible, à partir d'échantillons qui lui sont adressés par les membres (échantillons témoins par exemple), de fournir des résultats (moyennes, écarts-types, médianes...) pour de nombreuses déterminations. Vice et versa, des analyses peuvent être effectuées sur des échantillons fournis par le réseau et dont les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus dans son propre laboratoire, ceci de manière confidentielle (Houba *et al.*, 1992).

3.6. Prélèvements spéciaux

Il s'agit de prélèvements autres que ceux en vrac, ou sélectifs, et qui sont à réaliser dans des volumes déterminés et avec des instruments spécifiques.

Concernant le sol lui-même, ils servent essentiellement aux déterminations d'humidité, de densité apparente, de perméabilité, ou concernent les études micromorphologiques, ou expérimentales sur monolithes de sol.

3.6.1. Prélèvements pour mesure d'humidité

Ils sont à réaliser à la tarière. Le seul problème est d'éviter toute manipulation susceptible de perturber l'état hydrique initial ; on doit utiliser pour leur stockage et transport des contenants qui peuvent aller directement à l'étuve : boîtes cylindriques métalliques à couvercle coiffant qui seront fermées hermétiquement, ou mieux bocal en verre à couvercle Bakélite vissant. La condensation d'humidité à l'intérieur du couvercle est insignifiante si on a pris la précaution de bien remplir le récipient. Il est en outre recommandé de fabriquer des malles en bois compartimentées, très utiles pour le transport et la bonne conservation des échantillons.

3.6.2. Prélèvement de cylindres de sol

Principe

Il s'agit de prélever un volume connu de sol non perturbé, afin d'en déterminer le poids sec et la densité apparente, ou certaines autres caractéristiques hydriques. La méthode dite « au cylindre » (Audry *et al.*, 1973) a fait l'objet de la norme AFNOR NF X31-501 (1992). L'objet est de déterminer le poids spécifique apparent (qu'on assimilera numériquement à la densité apparente) d'un

volume de sol connu, découpé *in situ* : $da = \frac{P}{Va}$

Le prélèvement volumique (Va) est effectué avec un cylindre directement enfoncé dans le sol et dont les extrémités sont soigneusement arasées. L'échantillon est recueilli, séché et pesé (P). Le matériel de prélèvement comprend un cylindre qui peut présenter des caractéristiques diverses ; il est enfoncé soit par chocs à l'aide d'une masse, soit par pression continue à l'aide

d'un cric ou d'un vérin. Une fois enfoncé le cylindre, le bloc de sol est basculé avec une bêche avant d'être arasé sur les deux faces.

Matériels

Le cylindre doit être tranchant et convenablement biseauté pour éviter le tassement lors de l'enfoncement (Fig. 8) ; ses dimensions, sa forme (proportion H/D), dépendent de l'objectif recherché et des caractères du sol :

- avec un petit cylindre, on pourra mesurer la densité apparente d'horizons peu épais et de volumes pédologiques de petites dimensions, pour cerner les effets d'hétérogénéités locales ; si tel n'est pas le but recherché, un petit cylindre donnera des résultats très influencés par cette hétérogénéité de détail que l'usage d'un cylindre plus grand pourra au contraire plus ou moins masquer ;

- on doit toujours éviter le tassement à l'enfoncement : or, le sol aura d'autant plus tendance à se tasser qu'il sera plus compact et plus collant et que le cylindre sera plus long, plus étroit (et moins lisse) ; mais plus le cylindre est court par rapport à son diamètre, plus il faut un sol de bonne tenue pour que le prélèvement soit possible ; on est ainsi amené à chercher un moyen terme pratiquement compris dans la gamme $1/2 < H/D < 2$;

- pratiquement aussi, le volume total du cylindre doit être compris entre 100 et 1 000 cm³ ; on peut cependant aller jusqu'à 2 000 cm³.

La masse d'enfoncement (« casque ») sert à transmettre l'énergie des chocs, ou la pression continue, appliquée dans l'axe du cylindre sans le détériorer. L'appareil doit comporter une ouverture suffisante pour observer l'intérieur du cylindre pendant l'enfoncement, afin de détecter tout tassement éventuel (Fig. 8).

Le cric ou vérin ne présente pas de caractère particulier, sinon qu'il est utile de se munir d'une série de cales et coins en bois qui seront employés pour assurer commodément la mise en place, puis un enfoncement bien rectiligne. On opère généralement sur une paroi verticale d'une tranchée en prenant appui sur la paroi opposée.

Outils d'extraction et d'arasement : bêche ou pelle sans manche, couteau, machette ou toute lame rectiligne aiguisée.

Réceptacle de stockage, conditionnement : selon la précision recherchée pour la mesure de l'humidité, on utilise soit un sac plastique ordinaire bien fermé, soit un conditionnement hermétiquement clos (sac plastique soudé ou fermé avec un adhésif, boîte métallique ou plastique fermée avec un ruban adhésif).

Protocole de prélèvement

Le cylindre peut être enfoncé dans une direction quelconque ; en pratique, on l'enfonce en général, soit verticalement en surface et sur des marches d'escalier taillées sur la face d'une tranchée, soit horizontalement sur la face d'une tranchée. L'enfoncement doit être rectiligne et sans tassement interne ; suivant le terrain et son état, on choisira la meilleure méthode pour éviter le tassement (chocs, pression manuelle ou au cric).

Le cylindre doit être enfoncé jusqu'à affleurement ou mieux, léger débordement. Le bloc de sol, dans lequel il est planté, est extrait à la pelle en prenant

suffisamment en-dessous. Dans certains sols, il est indispensable de faire un véritable découpage du bloc contenant le cylindre.

Il est commode de disposer ensuite d'une planche pour réaliser dessus l'arasement soigneux des faces ainsi que le nettoyage du cylindre extérieur. La récolte et le stockage de l'échantillon sont réalisés de préférence au-dessus d'une feuille de plastique pour pallier toute perte de terre.

Les principaux problèmes liés à ce type de prélèvement sont :

- l'enfoncement du cylindre (en présence d'éléments grossiers en particulier) ;
- les risques de tassement du sol dans le cylindre ;
- l'arasement du cylindre prélevé, qui doit être plan ;
- le transport, sous conditionnement hermétique pour la mesure de l'humidité.

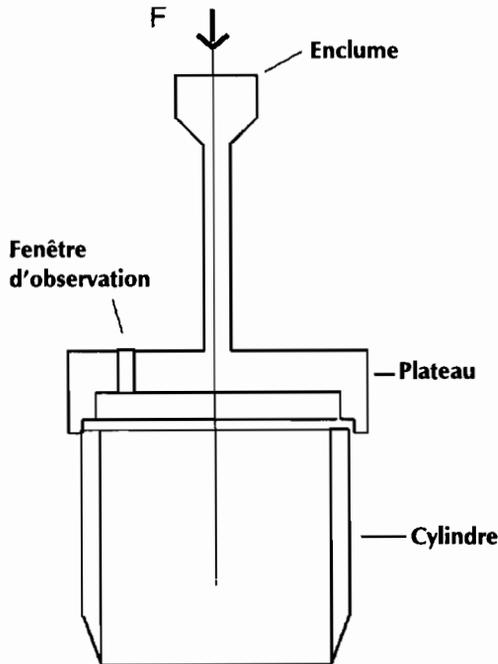


Fig. 8. — Vue en coupe de l'outil de prélèvement de cylindres de sol (Audry *et al.*, 1973).

C'est une méthode relativement rapide, qui, appliquée avec un minimum de matériel et quelques précautions, permet d'obtenir des mesures précises de densité apparente.

3.6.3. Prélèvements de monolithes de sols

Ce type de prélèvement, plus délicat à réaliser surtout sur certains sols, présente l'intérêt de fournir un volume de sol non perturbé, sur lequel diverses expérimentations peuvent être mises en place au laboratoire. Le monolithe est de forme et dimension variées : cubique, parallélépipédique ou cylindrique.

3.6.3.1. Méthode Vergière

Principe

C'est une méthode bien normalisée (Bourrier, 1965) dont l'objet est de mesurer en laboratoire la vitesse de filtration ou la densité apparente d'échantillons de sols monolithiques (cubes de $10 \times 10 \times 10$ cm) dont on mesure aussi l'humidité au prélèvement (Audry *et al.*, 1973).

L'échantillon cubique est découpé sur le terrain (Fig. 9a), centré en place dans une boîte métallique sans fond de 12 cm de côté dont on réalise l'étanchéité à la base avec un cordon d'argile posé extérieurement, de façon à pouvoir couler de la paraffine dans l'espace libre latéral interne. Le prélèvement étant détaché à sa base et taillé, la boîte est fermée de façon étanche à la paraffine (Fig. 9b).

Au laboratoire, on effectue dans l'ordre les opérations suivantes :

- détermination du volume total V_1 (sol + boîte + paraffine) par déplacement de liquide et pesée de l'échantillon conditionné dans son état d'humidité au prélèvement ;

- mesure de la vitesse de filtration sous une charge constante de 10 cm, établie dans une hausse assujettie sur l'échantillon : la mesure du débit Q permet le calcul de K par l'application de la loi de Darcy (S étant la section en cm^2 , H la charge en cm, L le côté du cube en cm):

$$Q = KS \frac{H}{L}$$

- mesure des volumes de la paraffine et de la boîte par simple pesée, pour en déduire le volume F de la terre, qu'on pèse sèche, soit P_2 ; on aura :

$$da = \frac{P_2}{V}$$

Matériel

- matériel de terrassement pour creuser une fosse ;
- outillage pour le prélèvement monolithique (d'après Bourrier, 1965) :
 - un réchaud butane,
 - une casserole 2,5 litres à manche isolant et deux becs verseurs opposés,
 - un seau plastique 5 litres pour stocker l'argile d'étanchéité,
 - une caisse pour stocker les petits outils,
 - un couteau robuste de terrain, lame 25 cm,
 - un couteau terrain 10 cm,
 - un gabarit en U en tôle, ouverture 12 cm pour la taille du cube,
 - un niveau de maçon,
 - un double mètre métallique,
 - une truelle langue de chat,
 - un grattoir triangulaire de peintre largeur 8 cm,
 - une pioche courte ou équivalent,
 - une pelle américaine,
 - une pelle étroite à fond plat, dite pelle à feu,

- une paire de ciseaux type électricien ou sécateur (pour couper les racines), pinceau, chiffons...
- matériel de conditionnement, stockage ; matériel consommable :
 - boîtes sans fond 12×12 cm, hauteur 10 cm, avec deux couvercles coiffants, recommandés en zinc,
 - paraffine,
 - adhésif type électrique pour assurer l'étanchéité des boîtes fermées,
 - caisse en bois à casier pour le transport des boîtes à prélèvement.

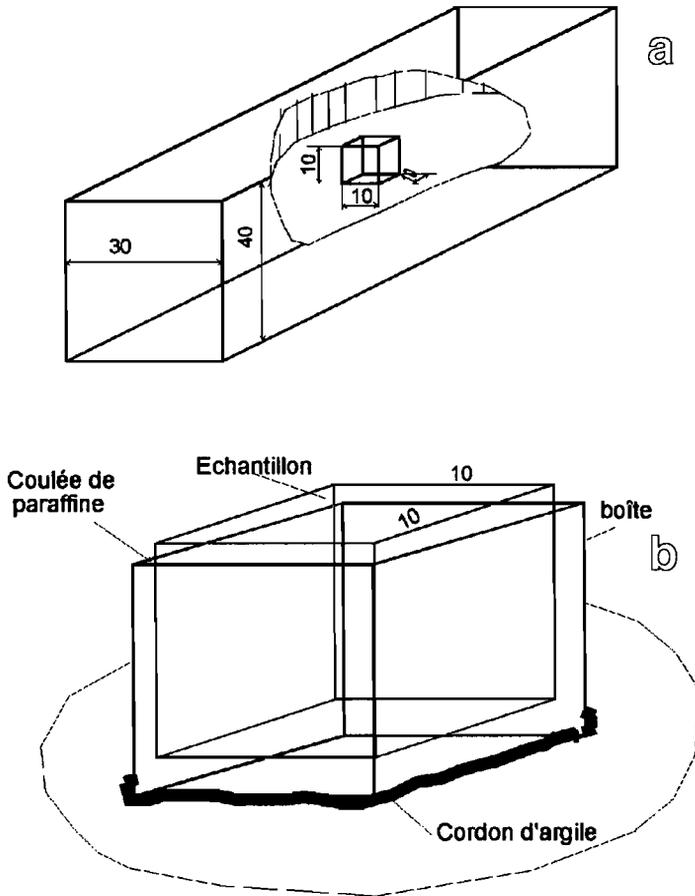


Fig. 9. — Prélèvement de monolithes de sols (méthode Vergière : Bourrier, 1965 ; Audryet al., 1973) :

- a = Cube découpé sur une marche d'escalier d'une fosse,
- b = Coulage de la paraffine (cotes en cm).

Protocole de prélèvement

Méthode Vergière (Bourrier, 1965) :

- creusement d'une fosse avec une face en marches d'escalier, correspondant aux différents horizons à prélever ;

– sur une marche donnée (commencer par la base pour éviter le piétinement) : façonnement d'un cube $10 \times 10 \times 10$ (utilisation niveau, couteaux, équerres, truelles, grattoir ; Fig. 9a) ;

– mise en place de la boîte sans fond avec pose d'un cordon d'étanchéité argileux (Fig. 9b) ;

– coulage de la paraffine : attention, la paraffine trop chaude, trop liquide, risque de rentrer dans les pores du sol ; la paraffine possédant d'autre part un coefficient de dilatation élevé, sera susceptible d'un retrait d'autant plus important et gênant qu'elle sera plus chaude ; il faut opérer quand il commence à apparaître un film solide à la surface du liquide, au besoin en plusieurs fois par remplissages partiels successifs (Tobias, 1968) ;

– arrachement du cube (pioche, pelles...), arasage de la face inférieure, marquage de l'échantillon et de son orientation ;

– pose des couvercles : ou bien directement (Vergière normal) ou bien après application au pinceau sur les faces inférieure et supérieure d'un film peu épais d'un mélange fondu paraffine-cire. Il est bon de garnir de toute façon, l'intérieur des couvercles d'un très mince caoutchouc mousse ou mousse synthétique, destiné à tenir l'échantillon par son élasticité, mais sans le comprimer. Les couvercles sont tenus par un adhésif dit électrique en croix servant de sangles, puis étanchéifiés par le même moyen.

Variante Vergière : remplacement de la paraffine par du caoutchouc mousse. Le cube est entièrement taillé et détaché, posé sur un couvercle. La boîte sans fond est remplacée par quatre faces séparées tenues par les deux couvercles.

Inconvénient : risque de rupture du cube dans ses manipulations avant paraffinage au laboratoire ; risque de compression du cube ; difficulté d'étanchéification du prélèvement.

Variante Tobias (1968) :

– découpage sur le profil d'un gros monolithe 40×40 cm \times hauteur variable, débité sur le terrain, à la scie, en plaques d'une quinzaine de centimètres d'épaisseur, transportées telles quelles au laboratoire, emballées en caisse avec du caoutchouc mousse, du coton...

– les cubes sont taillés au laboratoire, à la scie, en utilisant une égoïne ou une scie à métaux (l'usure est dans tous les cas très rapide) et une boîte à coupes genre menuisier, spécialement dimensionnée ;

– puis, paraffinage dans une boîte Vergière...

Critique : la méthode est seulement applicable à des sols de tenue suffisante ; elle interdit la mesure de l'humidité au champ autrement que sur un échantillon voisin ; elle comporte toujours le risque de « manquer » la taille des cubes au laboratoire. L'utilisation de la scie et de la boîte à coupes est également à retenir sur le terrain même.

De nombreuses adaptations sont possibles en fonction de la nature du sol, de sa tenue (Audry *et al.*, 1973) mais le principe lui-même reste identique.

Au laboratoire, divers protocoles de mesure peuvent être mis en place à partir de cet échantillon qui doit être orienté. Au départ, ce type de prélèvement est essentiellement destiné à des mesures de perméabilité aux conditions strictes de Darcy, et de drainage en conditions contrôlées et standard (charge hydraulique, humidité initiale, orientation de l'échantillon). Les principaux

inconvénients de la méthode sont sa limitation aux sols dont la tenue est suffisante, la durée du prélèvement, et son caractère méticuleux.

3.6.3.2. Autres monolithes

À des fins diverses, il est possible de prélever des monolithes nettement plus volumineux :

- parallélépipèdes de quelques dizaines de centimètres (Loyer et Susini, 1978), insérés entre quatre parois de plastique transparent ; ils ont été prélevés et utilisés au laboratoire pour tester la réponse de divers capteurs spécifiques en conditions d'humidité contrôlée (température, pH, potentiel d'oxydoréduction, pNa...) ;
- Colonnes de sols prédécoupées et insérées dans des tubes PVC de grande dimension.

3.6.4. Prélèvements pour études micromorphologiques

Ils sont destinés à la fabrication de lames minces pour observations micromorphologiques, après une imprégnation de résine. On utilise des boîtes non assemblées et constituées de feuilles de fer blanc qui ont été prédécoupées et mises en forme parallélépipédique. Elles sont enfoncées directement dans le sol et fermées par deux couvercles métalliques coiffants ; l'ensemble est maintenu par du ruban adhésif. L'orientation des échantillons doit être indiquée sur la boîte. Les dimensions utilisées dépendent du type de lame à réaliser ; les plus standard sont de l'ordre de 12 x 7 x 5 cm. L'imprégnation est réalisée au laboratoire dans des ateliers spécialisés.

3.6.5. Échantillons lyophilisés

Intérêt

L'aération et la dessiccation après prélèvement des sols gorgés d'eau provoquent d'importantes transformations physiques par phénomènes de retrait (structure, microstructure, porosité), ou des évolutions chimiques (potentiel d'oxydoréduction, oxydation d'éléments comme le fer, le manganèse et le soufre, pH...). L'emploi de méthodes de prélèvement et de préparations particulières à ce type d'échantillons s'avère indispensable.

Des essais d'observation directe sans imprégnation, dans des tubes de verre immédiatement bouchés, ont montré que la méthode était surtout utile pour l'observation de la matière vivante, animale ou végétale. D'autres essais d'imprégnation directe ont été effectués avec une résine hydrophobe (Carbowax 6000, Union Carbide, New York) ; le sol humide est directement introduit dans la résine liquide à 60 °C ; après 3 jours, l'échantillon est retiré et laissé solidifier à l'air (Makenzie et Dawson, 1961).

Ces méthodes simples n'ayant pas toujours été satisfaisantes, la lyophilisation s'est avérée une méthode de choix pour l'étude de certains sols, les sols des mangroves par exemple (Vieillefon, 1970). La méthode a été appliquée avec succès à des sols de mangrove contenant plus de 200 % d'eau par rapport au poids sec et plus de 30 % de matière organique, dont les fibres denses sont évidemment un facteur favorable à la « tenue » de l'échantillon. De même

dans les échantillons riches en sels, il n'a pas été observé de foisonnement comme dans les sols séchés à l'air.

En résumé, l'emploi de la lyophilisation présente de nombreux avantages pour l'étude chimique des formes de différents éléments, en particulier les composés du soufre, du fait qu'elle permet un échantillonnage bien meilleur que les mesures sur échantillon frais. Elle apporte en outre une solution satisfaisante pour l'étude micromorphologique des sols saturés d'eau. Elle est très utile également dans les études concernant la protection de l'environnement, en particulier pour le dosage des pesticides dégradables.

Principe

Un des principaux intérêts de la lyophilisation réside dans la possibilité de très longue conservation des corps organiques simples et complexes, solides ou volatils. Les principales étapes sont :

- la congélation à basse température,
- la sublimation de l'eau cristallisée en glace sous un vide inférieur à 0,5 mm Hg,
- la désorption de l'eau liée.

Les deux premières opérations ne laissent dans le matériel lyophilisé qu'un pourcentage d'eau très faible (1 à 3 %), appelé eau résiduelle, qui varie selon les corps. Cette déshydratation n'a en général pas intérêt à être poussée trop loin, l'eau résiduelle jouant un rôle protecteur vis-à-vis de l'oxygène.

Il est en tous cas indispensable de conserver les produits obtenus à l'abri de l'humidité et de l'oxygène. Les corps lyophilisés présentent une densité apparente faible et une très grande porosité. La cristallisation fine de la glace produit en effet de multiples cavités plus ou moins liées entre elles, d'où une surface interne importante qui peut atteindre plusieurs dizaines de m² par gramme. Ceci est un élément favorable à l'imprégnation de l'échantillon par des résines.

Procédure

Le prélèvement des échantillons se fait soit en boîtes parallélépipédiques paraffinées pour les échantillons orientés (Cf. 3.6.4), soit en tubes plastiques de grandes dimensions (longueur 1 m, diamètre 7 cm). La lyophilisation est effectuée dans un lyophilisateur à plateau de grande capacité, directement pour le premier type d'échantillon, ou après fractionnement de la carotte pour le second. Selon le type d'appareil utilisé, on admet des échantillons allant jusqu'à 4 cm d'épaisseur ; la lyophilisation est évidemment plus rapide si l'on diminue l'épaisseur. En moyenne, 4 à 5 heures suffisent.

Une technique similaire a également été employée pour des sédiments marins en plaçant, directement sur le site, les échantillons dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide pour leur congélation rapide préalable à la lyophilisation (Alix et Ottman, 1969).

Après lyophilisation, les échantillons peuvent être conservés en dessiccateur pendant un temps indéterminé. Une imprégnation éventuelle peut ensuite être effectuée avec une résine appropriée. L'échantillon lyophilisé garde intégralement les dimensions de l'échantillon frais, alors qu'un séchage normal

provoque un important retrait et de larges fentes. Par contre, la cristallisation de la glace tend à fabriquer une structure micropolyédrique qui n'est cependant pas très gênante à l'observation, les éléments figurés naturels (pores, débris végétaux, grains de sable, ségrégations diverses) restant à leurs places respectives sans désorganisation.

4. Prélèvement des solutions du sol

Pour ces études développées surtout à partir des années 1960, deux types de méthodologies sont possibles selon qu'il s'agit de prélever les eaux libres du sol, c'est-à-dire celles correspondant à un état hydrique supérieur à sa capacité de rétention, ou les solutions liées du sol. Dans le premier cas, le dispositif utilisé est de type lysimétrique, dans le second cas, c'est un système à dépression qui permet l'extraction de la solution (Briggs et Mc Call, 1904).

4.1. Prélèvement des eaux libres du sol

Les dispositifs conçus sont très divers selon les situations et les concepteurs : gouttières de recueil du drainage subsuperficiel oblique (fosses ERLO), tubes plastiques partiellement perforés, mis en place verticalement (piézomètres dont les eaux sont prélevées à l'aide d'une soupape, Fig. 6) ou horizontalement (drains) dans le sol...

Ils permettent, sur un site déterminé, un suivi saisonnier qualitatif (parfois quantitatif) des solutions du sol, à condition d'utiliser des matériaux inertes, surtout en milieux dilués. Ils présentent l'inconvénient d'un prélèvement à l'air libre, ce qui limite les analyses et interprétations ultérieures. Un protocole d'extraction de ces eaux libres (Maitre, 1991), permet par contre le déroulement des opérations de prélèvement et aussi de stockage et de filtration, à l'abri de l'air et de la lumière. S'agissant d'éléments dissous, parfois à faible concentration, les matériaux utilisés sont inertes chimiquement. Il s'agit de flacons de polypropylène, perforés, et hermétiquement fermés (Fig. 10) ; ils sont mis en place dans le sol grâce à un trou de tarière. Ce petit lysimètre est mis en communication avec l'extérieur grâce à un double tubage, l'un pour appliquer une légère dépression, l'autre destiné à récupérer les solutions sous atmosphère contrôlée.

4.2. Prélèvement des eaux libres et liées du sol

Le principe est d'aspirer les solutions par une mise en dépression en utilisant un capteur microporeux; celui-ci est prolongé par une canne PVC de longueur variable, débouchant sur une pompe à vide (Fig. 11).

Si le principe en est simple, de nombreux problèmes méthodologiques liés au matériel et à son mode d'utilisation ont été soulevés (Cheverry, 1983 ; Litaor, 1988 ; Debyle *et al.*, 1988) :

– le choix du matériau des bougies poreuses (céramique, verre fritté, Téflon) est délicat en raison de la réactivité chimique que celui-ci peut présenter avec la solution extraite : libération d'éléments (calcium, magnésium, sodium, sels d'aluminium, silice...), ou au contraire absorption (phosphates,

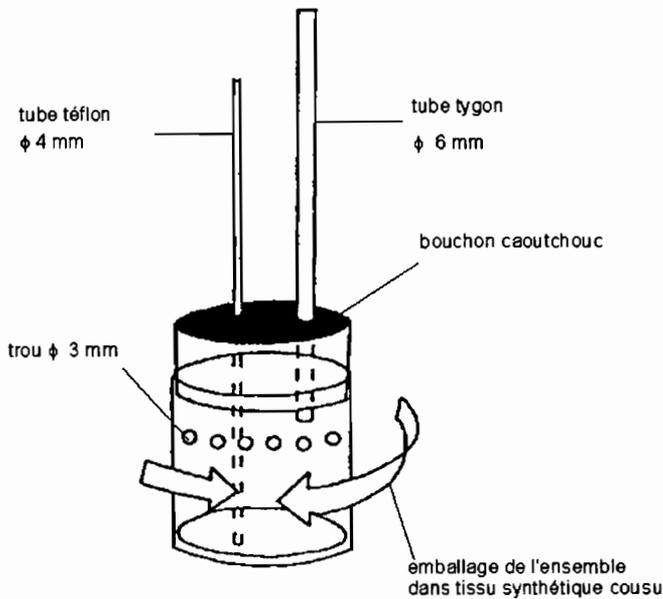


Fig. 10. — Appareil de prélèvement des eaux libres du sol (Maitre, 1991).

potassium). Un protocole de préparation par lavage à l'acide et rinçage des bougies est indispensable. Le Téflon qui paraît *a priori* un matériau intéressant a un caractère hydrophobe. Pour compenser ce défaut, certains constructeurs lui adjoignent discrètement une petite quantité de céramique qui libère malheureusement des composés indésirables ;

- le risque de colmatage par certaines argiles ou oxydes du sol ;
- la perturbation apportée par la bougie aux circulations naturelles dans le sol ;
- la force et le temps de succion appliqués qui influencent la sphère d'extraction du sol, et la nature plus ou moins liée des eaux aspirées, et donc leur concentration.

Parmi les plus utilisés, les capteurs Nardeux Humisol¹ présentent des caractéristiques variées en diamètre des bougies (30, 50 et 63 mm), dimension des pores (1 à 10 microns), longueur, épaisseur, et surfaces des parois poreuses ; ils sont disponibles avec des longueurs de cannes de 15 à 180 cm, et des pompes à vide manuelles, à dépression contrôlée. Leur mise en place s'effectue à l'aide de tarières de diamètres adaptés, qui bien entendu peuvent apporter quelque perturbation à la porosité du sol.

Toutes précautions d'emploi étant prises, et les réserves faites quant à leur utilisation pour l'analyse de certains éléments en solution diluée, ces capteurs de solution s'avèrent sans doute être le moyen le plus efficace et le plus simple

1. Voir adresses en annexe 6.

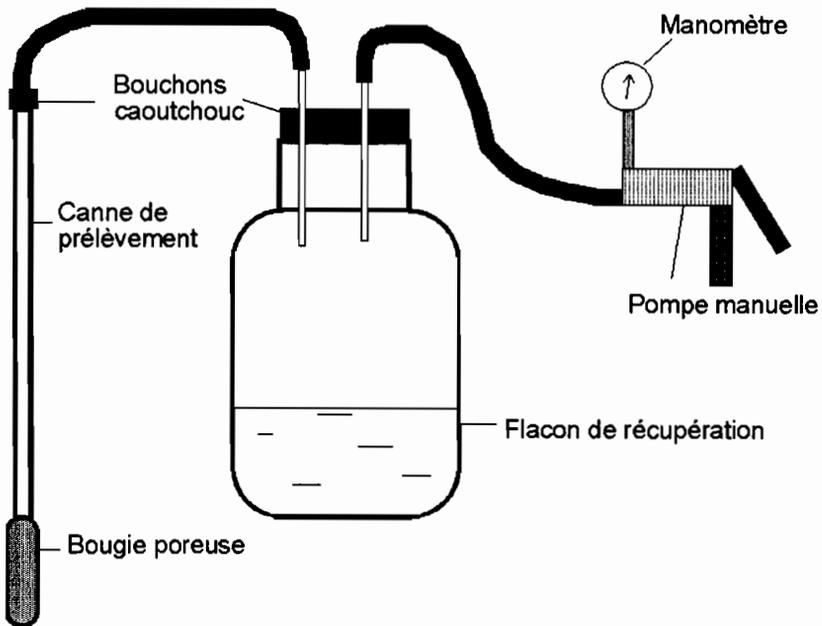


Fig. 11. — Système de prélèvement sur le terrain de l'eau du sol (libre + liée)

pour récupérer la solution du sol *in situ*, mais nécessiteraient des améliorations quant à la nature et la qualité des matériaux poreux.

Leurs domaines d'application sont variés : recueil des solutions du sol en général, des solutions nutritives, salines, ou polluantes.

L'utilisation d'un gel hydrorétenteur type « grain d'eau » (Beck S.A., B.P. 2, 67037 Strasbourg Cédex) pourrait être envisagée pour piéger cette solution du sol. Ce sont des grains polyacrylamides extrêmement hydrophiles, qui ont la propriété de retenir 400 fois leur poids d'eau. Insérés dans le sol, ils seraient sans doute susceptibles d'en extraire les solutions ; le problème ultérieur étant d'étudier le mode d'extraction des sels fixés.

5. Prélèvements de gaz du sol

L'extraction sur le terrain des gaz du sol pour analyse est une opération délicate qui a fait appel à toute l'ingéniosité des pédologues, des agronomes ou des microbiologistes. Collectés avec ou sans l'usage d'une pompe à dépression, les gaz sont généralement absorbés sur du charbon actif et transportés au laboratoire en flacons étanches pour être analysés.

En raison des difficultés de prélèvement, de manipulation et de conditionnement de ces gaz libres représentatifs de l'atmosphère du sol, on tend de plus en plus aujourd'hui à des évaluations qualitatives ou semi-quantitatives immédiates. Certaines des techniques disponibles (dispositifs Dräger) relèvent donc plus des tests *in situ* et sont décrites chapitre 1.2.

Bibliographie citée

- ALIX Y. et OTTMAN F., 1969. - Emploi de la lyophilisation pour l'imprégnation d'un sédiment meuble saturé d'eau. *C.R. Soc. Géol. France*, 3-69.
- AUDRY P., COMBEAU A., HUMBEL F.X., ROOSE E. et VIZIER J.F., 1973. - *Bulletin du groupe de travail sur la dynamique actuelle des sols*, ORSTOM, Paris, 2, 126 p.+ annexes.
- BOURRIER J., 1965. - La mesure des caractéristiques hydrodynamiques des sols par la méthode Vergière. *Bull. Techn. du Gén. Rur.*, n° 73, 96 p.
- BRIGGS L.J. et MC CALL A. G., 1904. - An artificial root for including capillary movement of soil moisture. *Science*, 20, 566-569.
- CHAMAYOU H. et LEGROS J.P., 1989. - *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*, Presses Univ. de France, 593 p.
- CHEVERRY C., 1983. - L'extraction de la solution du sol par le biais de bougies poreuses : une synthèse bibliographique des problèmes méthodologiques posés par ces dispositifs. *Bull. GFHN*, 14, 47-71.
- CRÉPIN J. et JONHSON R.L., 1993. - Soil sampling for environmental assessment. In *Soil sampling and methods of analysis*, Carter M.R ed., Lewis Publishers, 5-18.
- DEBYLE N.V., HENNES R.W. et HART G.E., 1988. - Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. *Soil Science*, 146, 30-36.
- HOUBA V.J.G., UITTENBOGGARD J. et PELLEN P.J., 1992. - *Report of International Soil Analytical Exchange (I.S.E.)*, Wageningen Agricultural University, 148 p.
- LEGROS J.P., 1996. - *Cartographies des sols. De l'analyse spatiale à la gestion des territoires*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 321 p.
- LITAOR M.I., 1988., Review of soil solution samplers. *Water Resources Research*, 24, 727-733.
- LOYER J.Y. et SUSINI J., 1978. - Réalisation et utilisation d'un ensemble automatique pour la mesure en continu et *in situ* du pH, Eh et du pNa du sol. *Cah. ORSTOM, sér Pédol.*, 16, 425-437.
- MAITRE V., 1991. - Protocole d'extraction, de conservation et de filtration des eaux libres du sol. *Sc. du sol*, 29, 71-76.
- MAKENZIE A.F. et DAWSON J.E., 1961. - Preparation and study of thin material section of wet organic soil materials. *J. of Soil Sci.*, 12, 142-144.
- MARIUS C., 1978. - *Etude pédologique des carottages profonds dans les mangroves du Sénégal et de Gambie*, missions 1976-1977, A.T.P. « Mangroves et Vasières », ORSTOM, Dakar, 46 p. multigr.
- NF X31-501, 1992. - Mesure de la masse volumique apparente d'un échantillon de sol non remanié- Méthode au cylindre. In *Qualité des sols*, 1994, AFNOR
- Pr ISO 11259, 1997. - Description simplifiée du sol (X31-001). Evaluation des critères, terminologie et codification, vocabulaire. AFNOR.
- Pr ISO 10381-1, 1997. - Echantillonnage - Etablissement de programmes d'échantillonnage. AFNOR.
- TOBIAS C., 1968. - Mesure au laboratoire de la perméabilité d'échantillons de sols non remaniés. *Cah. ORSTOM Sér. Pédol.*, 6, 251-257.
- VIELLEFON J., 1970. - Intérêt de la lyophilisation pour l'imprégnation des sols gorgés d'eau. In *Séminaire de microscopie des sols*, INRA, Versailles, 3 p.

Bibliographie complémentaire

NF X31-071, 1983. - Matériaux types. Définitions, prélèvements. *In Qualité des sols*, 1994, AFNOR.

NF X31-100, 1992. - Echantillonnage. Méthode de prélèvement d'échantillons de sol. *In Qualité des sols*, 1994, AFNOR.

Pr ISO 10381-4, 1997. - Echantillonnage - Procédure d'investigation des sols naturels et cultivés (X 31-008-4). AFNOR.

Pr ISO 10381-5, 1997. - Echantillonnage - Procédure d'investigation concernant la dépollution des sites urbains et industriels (X 31-008-5). AFNOR.

MAIGNIEN R., 1969. - *Manuel de prospection pédologique*, ORSTOM, Paris, 132 p.

Premiers tests de terrain

1. Intérêt	30
2. Tests sensoriels	30
2.1. Tests visuels	30
2.2. Tests tactiles	34
2.3. Tests olfactifs	36
2.4. Tests gustatifs	36
3. Tests chimiques	36
3.1. Teneur en calcaire	36
3.2. pH des sols	37
3.3. Test des amorphes	37
3.4. Degré de décomposition des débris végétaux hygrophiles	37
3.5. Détection des gaz du sol	39
3.6. Kits de tests chimiques	40
Bibliographie citée	43

1. Intérêt

Il est souvent nécessaire d'apprécier directement sur le terrain les premières caractéristiques du sol dans le but, d'une part, d'affiner la description du profil et la suite du travail de terrain, d'autre part d'orienter les analyses ultérieures du laboratoire.

Il est alors fait appel à des tests rapides, le plus souvent qualitatifs ou semi-quantitatifs. Il ne s'agit donc pas de mesures à proprement parler. Sont aussi exclues de ces tests toutes les déterminations de terrain qui se rapportent à un comportement hydro-physique ou à une organisation du sol et qui relèvent plus strictement du domaine pédologique que du domaine analytique: la description morphologique de la structure, ou la résistance à la pénétrométrie, par exemple. Certaines de ces déterminations, comme l'humidité du sol, font d'ailleurs l'objet de mesures spécifiques au laboratoire, parfois complétées par des méthodes particulières *in situ*.

Les tests proprement dits peuvent être regroupés selon leur mode de mise en œuvre, suivant qu'il s'agit d'une appréciation sensorielle ou d'un test chimique.

2. Tests sensoriels

2.1. Tests visuels

2.1.1. Détermination des couleurs du sol

C'est une détermination essentielle dans la description d'un profil de sol (Maignien, 1969). Elle permet de porter un premier diagnostic sur la richesse ou l'absence de certains composants (matière organique, oxydes de fer...), et sur le niveau d'évolution de certains processus (oxydation, réduction, rubéfaction...); elle permet en outre de faire des comparaisons entre sols de diverses provenances.

Les couleurs sont déterminées par référence à un code. Leur appréciation directe est à déconseiller, la précision variant avec chaque individu et les termes utilisés étant subjectifs.

Deux codes peuvent être employés :

- le code expolaire de Cailleux et Taylor;
- le *Munsell Soil Color Chart* (Fig. 1).

À l'expérience, il apparaît que ce dernier, malgré son prix élevé, est plus intéressant car :

- il est aujourd'hui utilisé par la majorité des pédologues dans le monde d'où des possibilités de corrélations simplifiées;
- les cotations sont rationnelles et correspondent aux caractéristiques du sol;
- il est d'un emploi mnémotechnique facile.

Sa nomenclature consiste en deux systèmes complémentaires (Fig. 1) :

- un terme de couleur simple ou composé;
- une notation *Munsell* (chiffre et lettres).

Les termes sont utilisés pour les publications et pour un usage de vulgarisation. Ils apportent :

- un complément de précision;

- une abréviation pour les descriptions sur le terrain ;
- des relations spécifiques entre les couleurs observées et la possibilité d'un traitement statistique.

Le *Munsell Soil Color Chart* comprend normalement 196 cartons colorés ou *chips*. Ces cartons sont groupés systématiquement d'après leur notation *Munsell* sur des planches de fond gris, assemblées dans un classeur à feuilles mobiles. Il est possible d'ajouter des planches complémentaires de 28 couleurs, en particulier pour les couleurs jaunes et rouges. En outre, des planches spéciales et composites ont été établies spécialement pour les sols à gley (valeurs 4 à 7, gammes 5Y, 5GY, 5G, 5GB, et 5B). Les notations consistent en l'arrangement par : gamme (*hue*), valeur (*value*), intensité (*chroma*).

La gamme (*hue*) est la couleur spectrale dominante. Elle a rapport à la longueur d'onde dominante de la lumière. Toutes les couleurs d'une même planche ont la gamme représentée par un symbole dans le coin supérieur droit. Le symbole pour la gamme est l'initiale majuscule de la couleur (en anglais) :

- R pour rouge,
- YR pour jaune-rouge (orange),
- Y pour jaune,
- N pour neutre,
- G pour vert,
- B pour bleu,

précédée d'un nombre de 0 à 10. Pour les gammes YR, les planches deviennent plus jaunes et moins rouges lorsque le nombre augmente. Le nombre 5 correspond à un mélange en parties égales de jaune et de rouge ; 2,5 correspond à 2,5 parties de jaune pour 7,5 parties de rouge ; le point 0 coïncide avec le point 10 de la gamme suivante rouge. Ainsi, la gamme YR s'étend de 10 R (zéro YR), à 10 YR (zéro Y).

La valeur (*value*) se rapporte à la luminosité relative de la couleur. Elle est fonction (approximativement la racine carrée) de la quantité totale de lumière.

En pratique, ceci correspond à l'addition d'un gris connu et variable à la couleur de la gamme. Les différents gris sont obtenus en mélangeant du blanc au noir en proportions définies, chacune de ces proportions caractérisant une valeur. La notation des valeurs s'étend ainsi de 0 pour le noir absolu, à 10 pour le blanc. La valeur 1 correspond à un gris se composant de 9 parties de noir et 1 partie de blanc ; la valeur 2, à 8 parties de noir pour 2 de blanc, et ainsi de suite.

Les symboles de la valeur sont représentés par des chiffres arabes qui apparaissent à gauche de chaque planche, en face de chaque rang des cartons. Verticalement et de bas en haut les couleurs deviennent successivement plus claires par bonds visuellement égaux. Leur valeur augmente.

L'intensité (*chroma*), parfois appelée aussi *saturation*, est la pureté relative ou la force de la couleur spectrale. Elle correspond à la couleur de la gamme additionnée d'une certaine quantité de gris de valeur connue. Cette quantité de gris décroît de gauche à droite.

La notation de l'intensité apparaît horizontalement en bas de chaque planche sous les colonnes verticales de cartons. Elle est symbolisée par des chiffres arabes de 0 à 8. L'intensité augmente de gauche à droite avec une tonalité grise décroissante.

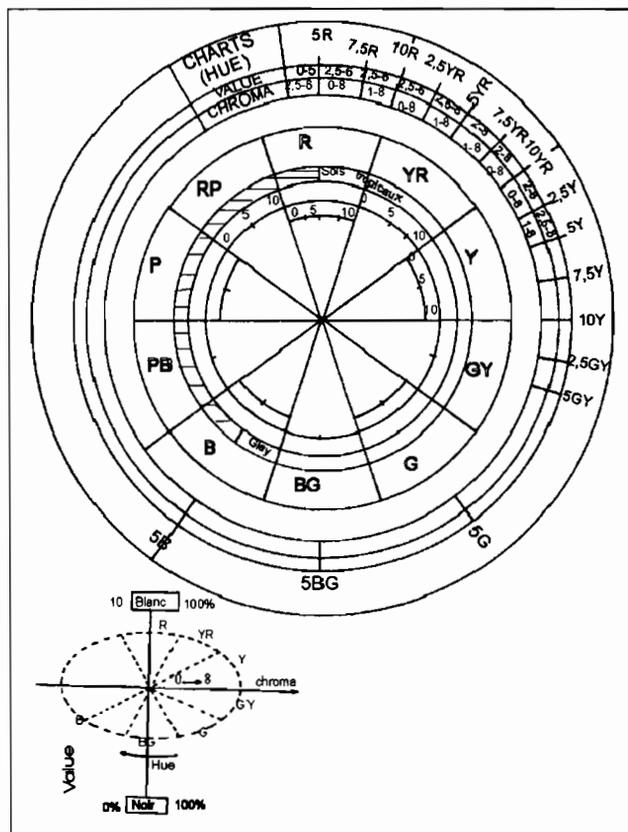


Fig. 1. — Système *Munsell* de codification des couleurs de sols : R = rouge, Y = jaune, G = vert, B = bleu, P = pourpre; la zone valide va de 5R (certains sols tropicaux) à 5B (certains sols à Gley), la zone hachurée n'est pas utilisée pour les sols. *Munsell Soil Color Charts*, 2441 North Calvert Street, Baltimore Maryland 21218 États-Unis.

En résumé, par leur arrangement, les couleurs forment trois échelles :

- d'une planche à la suivante : en gamme;
- sur une même planche... : verticalement en valeur; horizontalement en intensité.

Ainsi, sur chaque planche, les couleurs les plus sombres se situent en bas et à gauche; elle s'éclaircissent progressivement vers le haut et à droite.

L'ordre à respecter dans la notation est : gamme, valeur, intensité. Les chiffres de la valeur et de l'intensité sont séparés par une barre oblique, par exemple : 2,5 YR 4/6 = rouge.

Si la cotation de la couleur nécessite l'emploi d'une subdivision d'un nombre entier, on emploie des décimales mais jamais de fractions. Par exemple, la notation pour une couleur à mi-distance entre 10 YR 4/3 et 10 YR 5/3 est 10 YR 4,5/3; si la couleur se situe entre 7,5 YR 5/6 et 5 YR 5/6, on la note 6,25 YR 5/6, et de même pour l'intensité.

Pour trouver la couleur d'un horizon, on compare un morceau d'échantillon aux cartons colorés. Comme il est rare que la couleur d'un échantillon soit exactement celle d'un carton, on retient la couleur la plus approchée. On se tient toujours le dos à la lumière.

Lorsque l'on note les couleurs, il est indispensable d'indiquer l'humidité de l'échantillon. En effet, la couleur change avec la teneur en eau. Ce phénomène est frappant pour certains sols. Il peut parfois être caractéristique du type de sol. Ainsi, les sols « ferrugineux tropicaux lessivés » présentent des différences de 2 à 3 unités en valeur et intensité entre l'état sec et l'état humide (*value* et *chroma*).

En pratique les cotations de couleurs s'exécutent soit sur des échantillons séchés à l'air, soit sur des échantillons dont l'humidité est voisine de celle de la capacité au champ. Dans la plupart des descriptions, la couleur est donnée sur échantillon humide. En région sèche, il est nécessaire de donner la couleur à l'état sec, puis de mouiller l'échantillon à l'aide d'un jet de pissette et de noter la couleur lorsque les films d'eau ont disparu.

2.1.2. *Éléments grossiers*

Il peut s'avérer important de déterminer rapidement sur le terrain, la proportion d'éléments grossiers d'un sol, par rapport à sa terre fine. Ce rapport est utilisé par exemple pour déterminer un indice du poids de terre fine à l'hectare qui est bien corrélé avec les rendements céréaliers de certains sols (Baize, 1988). Cette détermination est faite par pesée.

Dans un souci pédologique plus généraliste l'appréciation des cailloux et des pierres peut se faire visuellement par comparaison de la tranche verticale de l'horizon ou du profil, à des planches schématisées d'occupation en pourcentage.

2.1.3. *Porosité*

Il faut distinguer la porosité vraie qui est une porosité diffuse et qui est plutôt une caractéristique d'ordre quantitatif à déterminer au laboratoire, de la description des cavités qui est une caractéristique autant qualitative que quantitative.

Sur le terrain il s'agit d'apprécier l'abondance de pores visibles à l'œil nu, soit sur une section de la masse de l'horizon non structuré, soit sur une section des unités structurales (Maignien, 1969). On fait donc une distinction entre cette porosité à l'intérieur des agrégats (intra-agrégats) et la porosité correspondant aux espaces qui séparent les unités structurales (porosité structurale ou inter-agrégats). On différencie donc microporosité (dont la limite de visibilité ~ 0,1 mm concerne encore la macroporosité des hydrauliciens) et macroporosité en tenant compte pour celle-ci des fentes de retrait qui peuvent avoir une influence considérable sur le drainage d'un sol argileux sec en début d'arrivée d'eau, de pluie ou d'irrigation.

Concernant la porosité à l'intérieur des agrégats les normes suivantes sont proposées, après observation à la loupe (Duchaufour, 1977) :

- compact : moins de 10 pores par cm²,
- assez poreux : 10 à 25 pores par cm²,

- poreux : 25 à 50 pores par cm²,
- très poreux : plus de 50 pores par cm².

2.2. Tests tactiles

2.2.1. Texture

En attendant de se référer aux résultats de l'analyse granulométrique qui renseigne de façon précise sur la texture d'un échantillon, il est souvent utile d'en obtenir une appréciation rapide, directement sur le terrain. Celle-ci aide à caractériser différents profils selon leur origine, ou différents horizons de référence ou diagnostic, à mettre en évidence des hétérogénéités texturales ou encore à préciser certains processus pédogénétiques (lessivage, accumulation d'argile, ou dégradation texturale).

On détermine la texture d'un horizon en écrasant et en roulant un échantillon entre les doigts à l'état sec quand cela est possible, puis à l'état humide. D'après les réactions au toucher, on arrive rapidement, avec quelque expérience, à apprécier la texture en appliquant les critères suivants :

- l'argile forme, à l'état humide, une pâte qui colle aux doigts, elle est facilement malléable par modelage de l'échantillon entre les doigts, et prend la forme désirée ;
- le limon, à l'état sec, fournit une impression douce comparable à celle du talc ; à l'état humide, il forme une pâte qui ne colle pas aux doigts et qui s'effrite rapidement ;
- les sables fins, difficilement observables, crissent à l'oreille et sous les doigts donnant une impression de rugosité plus ou moins prononcée selon leur dimension ;
- les sables grossiers s'observent *de visu*.

Pour certains sols argileux, on peut affiner le test de la manière suivante (E. Roose, ORSTOM, comm. pers.) : 1) mouiller et écraser la terre, 2) en faire un rouleau entre les mains de 5 mm de diamètre et 5 cm de long : si le rouleau est non cassé, le taux d'argile peut être estimé comme supérieur ou égal à 25 %, 3) si 2 est possible, recourber le rouleau en un anneau : si c'est possible le taux d'argile est supérieur à 35 %.

Certains sols comme les *Andosols* à allophanes ou les *Salisols* carbonatés sodiques (A.F.E.S., 1990) ne suivent pas toujours les critères ci-dessus, les gels et certains sels donnant un contact assez spécifique (impression de toucher savonneux).

Une autre difficulté est d'apprécier des mélanges en diverses proportions des composants texturaux. Suivant leurs proportions relatives, on obtient des réactions variées. Il faut cependant faire attention au fait que les réactions des argiles sont différentes suivant leur composition minéralogique. Une kaolinite, par exemple, colle beaucoup moins qu'une montmorillonite. La richesse en matière organique, tend aussi à surévaluer la proportion réelle des limons.

Le valeur du test est donc toute relative et demande beaucoup d'expérience de terrain. Un prospecteur entraîné peut ainsi apprécier une texture à 5 % près. Un réétalonnage de soi-même après une période d'absence du terrain est aussi indispensable.

Remarque : Il existe sur le marché chez certains fournisseurs de laboratoires (ELE International ¹) de petits assortiments portatifs d'appréciation de la texture, utilisables sur le terrain. Ils sont composés de tubes calibrés, d'un agent dispersant et d'un autre floculant, qui permettent une évaluation rapide en trois fractions, argiles, limons, sables.

2.2.2. Consistance

Cette caractéristique des agrégats dépend étroitement de l'état d'humidité du matériau. À l'état humide ou mouillé, elle est difficilement appréciable. À l'état sec, le comportement de l'agrégat à l'écrasement entre les doigts permet de définir différentes classes (meuble, plus ou moins cohérent, dur).

Dans le cas des *Thiosols* et *Sulfatosols* de mangroves ou de polders, la consistance est une donnée physique essentielle (Marius, 1990). Elle a été définie par un indice n , lié à la teneur en eau, à la texture et à la matière organique selon la formule :

$$n = \frac{H - 0,2R}{A + 3MO}$$

dans laquelle :

H = pourcentage pondéral d'eau dans le sol en place (calculé sur la base du sol sec),

R = $100 - A - MO$ = limons + sables,

A = argile %,

MO = matière organique % (\cong carbone organique $\times 1,724$).

Plus n est élevé, moins le sol est *développé* (ou *maturé*). L'appréciation de la consistance permet de déterminer *in situ*, le degré de développement physique d'un solum. 5 classes de développement, correspondant à 5 types de consistances ont ainsi été définies (tableau 1).

Tableau 1. Indice n et classes de consistance des sols sulfatés acides (A.F.E.S., 1990)

Indice n	Classe de consist.	Classe de développement	Description
> 2	1	non développée	Fluide, mou, ne peut être contenu dans la main.
1,4-2	2	peu développée	Sans consistance, très plastique, passe entre les doigts.
1-1,4	3	semi-développée	Très malléable, plastique, colle à la main, mais s'échappe entre les doigts.
0,7-1	4	presque développée	Malléable, un peu plastique, colle à la main. Nécessaire de forcer pour passer entre les doigts.
< 0,7	5	développée	Très consistant, résiste à la pression de la main.

1. Voir adresses en annexe 6.

2.3. Tests olfactifs

À l'ouverture d'une fosse d'observation, il peut être intéressant de sentir certains échantillons, de profondeur en particulier, qui expriment une odeur de gaz due à des fermentations anaérobies : H_2S ou méthane en sols de mangroves. Ils dénotent une ambiance physico-chimique particulière dont il est possible d'avoir une appréciation qualitative.

Il existe aussi pour mieux les définir, des ampoules réactives qui donnent une réaction colorée en présence de certains gaz (Cf. 3.5 ci-dessous).

2.4. Tests gustatifs

Dans les milieux salés, il est utile de pouvoir déterminer la présence et parfois la nature des sels. Ceux-ci peuvent être exprimés sous forme d'efflorescences, de poudres ou de croûtes, ou seulement présents dans la solution du sol. Les sels très solubles ont une saveur très prononcée qui permet de différencier chlorure, sulfate ou carbonate de sodium. Les sels d'aluminium (aluns) ont aussi un goût très particulier et âcre, très différent de celui des précédents.

Avec quelque expérience, il est donc possible d'apprécier, sinon le degré de salinité d'un échantillon, du moins de reconnaître la présence, ou l'absence de sels à partir d'un seuil minimum de perception qui diffère suivant les personnes.

3. Tests chimiques

3.1. Teneur en calcaire

Certains carbonates, comme le carbonate de calcium ont une forte influence sur la morphologie des profils. Celui-ci en particulier, oriente l'évolution de la matière organique, freine le lessivage de l'argile. Il est donc important et facile de signaler leur présence ou leur absence directement sur le terrain.

On apprécie la présence de calcaire en projetant sur le profil, à l'aide d'une pissette, de l'acide chlorhydrique dilué, qui produit un foisonnement plus ou moins intense par dégagement de gaz carbonique. Il est ensuite aisé, pour avoir une appréciation relative de sa teneur selon les horizons, de prélever ces horizons successifs et de les juxtaposer selon des petits tas; quelques gouttes d'acide versées successivement sur chacun permettent de mieux visualiser et de comparer la vitesse et l'intensité de la réaction. Il faut se rappeler qu'un sable calcaire réagit plus vigoureusement qu'une marne à des teneurs comparables; que l'effervescence peut être également liée à la présence de carbonates de sodium ou de magnésium. La réaction de ce dernier est plus lente et se manifeste seulement à chaud, ce qui peut le faire passer inaperçu sur le terrain. La sidérite ($FeCO_3$) présente dans certains sols, ne réagit pratiquement pas. Il est possible, à titre indicatif, de distinguer les classes suivantes, (Maignien, 1969) :

- non calcaire : aucune effervescence,
- peu calcaire : très faible effervescence, juste visible, mais nettement perceptible à l'oreille,
- calcaire : effervescence visible,

– très calcaire : la présence de calcaire se reconnaît généralement *de visu*, (filaments, petits nodules en têtes d'épingles, amas...).

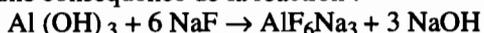
Des classes de pourcentage sont parfois avancées à partir de ces observations. Elles sont délicates à formuler et il est souvent préférable d'attendre les résultats de l'analyse.

3.2. pH des sols

Dans le cas des sols de mangrove ou des polders, *Thiosols*¹ en particulier, le pH est le principal paramètre chimique qui sert à les définir. En effet, mesuré en place et parfois enregistré par des sondes spécifiques (Loyer et Susini, 1978), il est généralement voisin de la neutralité ou très légèrement acide entre 6 et 7. Mesuré sur échantillon séché à l'air, il peut s'abaisser à des valeurs inférieures à 4, voire 3,5. L'acidité qui se développe au cours du séchage des échantillons provient surtout de l'oxydation de la pyrite avec production d'acide sulfurique. Elle est appelée *acidité potentielle* et correspond à la différence « pH *in situ* – pH sec ».

3.3. Test des amorphes

Cette technique (test de Fields et Perrot, 1966) est utilisée comme procédé de mise en évidence de la présence de substances amorphes dans les sols en particulier d'hydroxyde d'aluminium sous la forme active $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le principe de la mesure est une conséquence de la réaction :



La libération des ions OH^- provoque une forte remontée du pH qui est indicatrice de la plus ou moins grande quantité d'amorphes (pH NaF > 9,4 en 2 minutes).

Sur le terrain, on utilise un papier filtre sans cendre, pour analyse, imprégné de phénolphthaléine, puis séché à l'air (ou à l'étuve). Mettre un petit agrégat ou de la poudre de sol sur le filtre. Avec un compte-gouttes très fin on imprègne ce matériau d'une solution de NaF de 1 mol. L⁻¹ (pH ≈ 7,5). La réaction se produit dans le sol dont la solution se charge en OH^- qui imbibent le filtre. Cette augmentation de pH provoque le virage de la phénolphthaléine (pH env. 8,5), l'apparition d'une couleur rouge vers pH 9,4 et qui devient de plus en plus rouge, voire pourpre ou violet, vers pH 10-11, en relation avec la richesse en aluminium du matériau à allophanes, polymères aluminiques non cristallins ou Al^{3+} chélaté.

La présence de matière organique peut masquer la réaction. Si l'observation est difficile, retourner le filtre et observer la coloration plus visible au verso.

3.4. Degré de décomposition des débris végétaux hygrophiles

Le degré de décomposition des débris végétaux hygrophiles (présents dans les *Histosols*¹ par exemple) s'apprécie sur le terrain (Von Post, in Laplace-Dolonde, 1992).

1. Voir classification et référentiel des sols en annexe 5.

Le test s'effectue sur le matériau fibreux en pressant l'échantillon dans la main et en appréciant la couleur du liquide s'écoulant entre les doigts et la nature du résidu fibreux restant dans la main. L'échelle d'humification comprend dix degrés (tableau 2).

Tableau 2. Échelle d'humification des horizons histiques selon Von Post (A.F.E.S., 1990)

	Degré d'échelle	Décomposition	Structures végétales avant le test	Présence de matière amorphe	Matériau obtenu par pression dans la main	Nature du résidu restant dans la paume de la main
R ₁ *	h1	nulle	parfaitement identifiables	nulle	eau limpide	végétaux non décomposés
O _i	h2	insignifiante	facilement identifiables	nulle	eau de couleur jaune à brune	végétaux très peu décomposés
	h3	très faible	identifiables	très faible	eau de couleur brune ou noire	végétaux peu décomposés, masse fibreuse faiblement humide
	h4	faible	difficilement identifiables	faible	eau turbide	le résidu (humide) est de consistance légèrement granuleuse
R ₂	h5	moyenne	reconnaissables mais non identifiables	moyenne	eau turbide avec un peu de tourbe	résidu pâteux détrempe, structures végétales encore visibles à l'œil nu
O _c	h6	moyenne à forte	non reconnaissables	élevée	eau boueuse : moins du 1/3 de tourbe passe entre les doigts	résidu granuleux et mou avec quelques structures végétales visibles
	h7	forte	indistinctes	très élevée	eau boueuse : environ la moitié de tourbe passe entre les doigts	résidu détrempe avec quelques structures végétales visibles
R ₃	h8	très forte	très indistinctes	très élevée	boue : les 2/3 de tourbe passent entre les doigts	résidu mou et détrempe avec parfois des résidus ligneux non décomposés
O _a	h9	presque totale	pratiquement non discernables	très élevée	presque tout le mélange homogène eau-sol passe entre les doigts	la structure des végétaux inclus dans le résidu en faible quantité est rarement reconnaissable
	h10	totale	non discernables	très élevée	toute la masse homogène tourbeuse passe entre les doigts	pas de résidu

* équivalences :

R₁ - R₂ - R₃ = indices *International Peat Society*,

O_a - O_c - O_i = indices *US Dept of Agriculture et Soil Conservation Service*

3.5. Détection des gaz du sol

La difficulté de prélever les gaz libres dans l'atmosphère du sol a conduit les chercheurs à mesurer directement *in situ* les dégagements gazeux. Certains dispositifs (Bachelier, 1966) sont conçus pour des mesures précises, d'autres se situent plus au niveau des premiers tests de terrain.

Il en est ainsi du détecteur de gaz Dräger, utilisé pour étudier la teneur en gaz carbonique de l'atmosphère des sols (Bachelier, 1968). «Ce dispositif utilise des tubes réactifs tout gradués au travers desquels on fait passer un volume d'air connu à l'aide d'une pompe à main étalonnée. Le gaz carbonique de l'air ainsi pompé réagit dans le tube réactif avec une combinaison à l'hydrazine, et la transformation de cette dernière y est mise en évidence par un réactif coloré.

Pour les prélèvements, on plante en permanence dans le sol des sondes de différentes longueurs. Ces sondes sont constituées par des tubes de cuivre de diamètre 12-16 mm, enfoncés dans des trous de 16 mm forés au préalable. Les trous doivent être de 2 à 3 cm plus profonds que les sondes afin de constituer une petite chambre d'air à la base de ces dernières. En surface, les sondes dépassent de 5 cm le niveau du sol et sont munies à ce niveau d'une large collerette soudée. Ces collerettes sont collées sur le sol au plâtre de Paris, et assurent superficiellement une certaine étanchéité. Les sondes sont bouchées à leur ouverture supérieure par un robinet soigneusement graissé ou un simple bouchon de caoutchouc.

La lecture du CO_2 de l'atmosphère du sol se fait en branchant le tube réactif au robinet de la sonde, ou en l'introduisant dans la sonde même à l'aide d'un tube prolongateur muni d'une bague caoutchouc qui ferme la sonde à son ouverture supérieure. L'air aspiré par la pompe à main passe à travers le tube réactif gradué, qui, pour un volume d'air déterminé, se colore sur une plus ou moins grande longueur en fonction du CO_2 présent. 5 coups de pompe sont nécessaires pour les tubes réactifs CO_2 gradués de 0,1 à 1,0 %. 10 coups de pompe sont nécessaires pour les tubes réactifs CO_2 gradués de 0,02 à 0,3 %.»

La fabrication dans les années 1950, des premiers tubes réactifs destinés à l'analyse de l'air et des gaz, et la mise au point progressive de nombreux autres tubes réactifs, ont ouvert des possibilités dans ce domaine de détection des gaz du sol. Il est possible par exemple d'adapter directement sur la pompe à dépression, un tube réactif, ce qui constitue un ensemble détecteur de gaz. Sachant qu'il existe aujourd'hui plus de 200 types de tubes réactifs sélectifs, les possibilités de détermination de nombreux gaz et vapeurs en sont grandement facilitées (Dräger, 1989).

Le problème de leur utilisation dans les sols a été résolu par la mise au point d'un dispositif sonde – tube réactif, qui permet une analyse directe, sans manipulation, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène sulfuré, du méthane... La méthode est rapide : une petite sonde de forage, creuse, et dont la longueur est modulable, comporte une tête mobile (Fig. 2) ; elle est enfoncée dans le sol, tête mobile fermée. Une fois la profondeur d'exploration atteinte, un léger retrait de la sonde vers le haut permet l'ouverture de sa tête. Le tube réactif approprié est alors introduit dans le corps de la pompe sonde, et les gaz, aspirés par une pompe à soufflet manuelle, se fixent sur le produit réactif ; le changement de coloration permet une lecture directe et sa traduction en

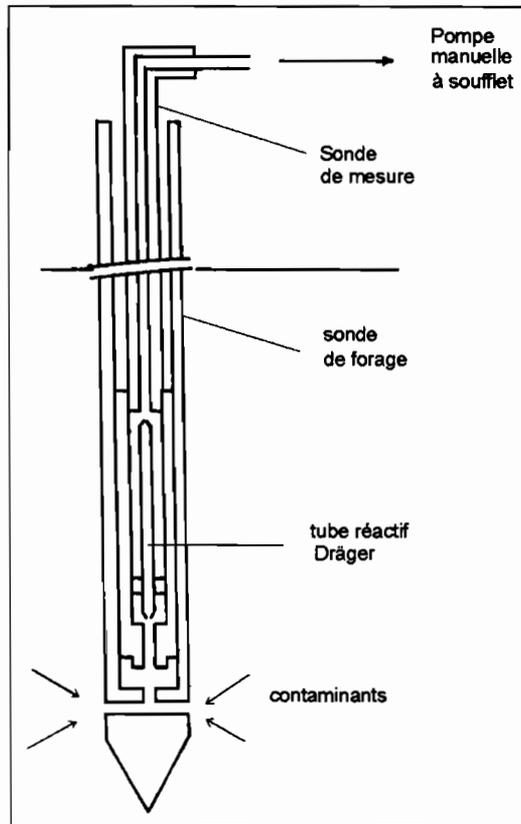


Fig. 2. — Dispositif de forage et de mesure Dräger.

concentration, en fonction du nombre de coups de pompe. Ceux-ci peuvent être comptabilisés automatiquement par un compteur.

3.6. Kits de tests chimiques

Les progrès de l'électronique et de l'informatique ont permis de miniaturiser les appareils de mesure et d'améliorer leur fiabilité et leurs programmes. En allégeant les matériels et en diminuant leur consommation en énergie et aussi leur prix, on est parvenu à mettre à la disposition des utilisateurs des appareils de terrain capables de fournir des résultats parfaitement reproductibles et de stocker les informations (prix variable de 200 à 25 000 F environ ou plus selon qualité et caractéristiques).

Ces matériels sont destinés à des analyses chimiques ou physiques. On les utilise :

- pour des mesures *in situ* d'échantillons instables qui ne peuvent être analysés en laboratoire;
- pour obtenir immédiatement des résultats qui orientent la stratégie de terrain;

- pour sélectionner les échantillons les plus représentatifs avant envoi au laboratoire (homogénéité...);
- pour effectuer des prétraitements indispensables de stérilisation, concentration et diminuer le poids avant envoi aux laboratoires;
- pour effectuer des mesures en continu *in situ*, afin d'observer des phénomènes de longue durée avec stockage des données et éventuellement télétransmission.

Beaucoup de mesures effectuées en laboratoire peuvent se faire maintenant sur le terrain avec des appareils autonomes facilement transportables (mesures sur une goutte, en immersion, en circulation, en pénétration, etc.). Le choix des mesures et des tests sera donc fonction de la précision absolue ou relative nécessaire et du mode de transport, et des besoins sur le terrain.

Il est possible d'effectuer (sur des liquides) des mesures de conductivité, de pH, de colorimétrie avec un équipement de poids inférieur à 1 kg; ou en faisant appel à des matériels plus sophistiqués avec enregistreur de données et interface matériel informatique, avec un poids de 6 kg environ, de mesurer pH, Eh, oxygène dissous, conductivité-salinité, ionométrie, humidité, température.

3.6.1. Kit d'analyses des sols et des eaux

- Trousses classiques : BARBIER-MORGAN¹
- Trousses plus récentes : HACH; LAMOTTE ; PALINTEST¹...

Elles comprennent : comparateur à disques ou cuvettes de comparaison double, ou colorimètre électronique sur piles avec filtres 410, 490, 520, 570, 640 nm.

Réactifs divers : on peut doser aluminium, ammonium, bore, cyanures, brome, chlore, chlorures, cuivre, fer soluble, fluor, molybdate, nitrate, nitrite, phosphore, potassium, silicium, sulfates, sulfures, zinc, dureté de l'eau...

Certaines trousses contiennent aussi un micro pH-mètre et un conductimètre fonctionnant sur piles 1,5 ou 9 volts.

Les kits peuvent peser de 1 à 5 kg (valise); ils permettent de travailler en qualitatif ou quantitatif. Les réactifs sont présentés en pastilles prédosées pour une analyse ou en ampoules auto-remplissantes scellées sous vide avec produits chimiques incorporés. Les analyses les plus courantes concernent :

alcalinité	10 – 100 ppm
chlorures	2 à 100 ppm
CO ₂	10 à 1000 ppm
dureté Ca ⁺⁺	50 – 500 ppm
dureté totale	2 – 200 ppm.

Certaines ampoules permettent d'aborder d'autres analyses ou de conserver l'échantillon après mise en milieu acide ou basique, complexant, etc. (stabilisation, stérilisation).

Merck¹ fournit une très importante série de tests chimiques qualitatifs ou quantitatifs : par exemple, on peut doser les nitrates avec des tests *Merckoquant* sur bande par réflectomètre 9V dans une gamme de 0 à 500 mg L⁻¹, avec une précision indiquée de $\pm 10\%$.

1. Voir adresses en annexe 6.

3.6.2. Petits matériels portatifs utiles

Ils fonctionnent généralement sur piles 1,5 V ou 9 V ou sur batteries.

A – L'eau déminéralisée est obtenue sur le terrain grâce à des poches plastiques contenant une résine *mixed-bed*. On utilise l'eau trouvée sur place : remplir la poche, agiter et verser. On peut obtenir avec un sac, environ cinq litres d'eau déminéralisée, à 1 ou 2 microSiemens cm^{-1} .

B – Les échantillons peuvent être réduits sur le terrain par des homogénéisateurs tournant de 5 000 à 25 000 tours par minute sous 12 volts, poids (1,5 kg environ).

C – Pour les échantillons liquides, on dispose d'appareils échantillonneurs portables, autonomes sur batteries avec valise de transport comprenant : pompe, filtre, collecteur, programmation sur 24 heures.

D – Les pesées sur le terrain sont réalisées avec des microbalances *top-loading* (Cf. chapitre 1.6) électroniques pouvant peser jusqu'à 100 g au milligramme près ; piles 1,5 volt, poids 0,2 à 2 kg.

E – Le pH et Eh sont mesurables par une multitude d'appareils électroniques permettant de travailler sur une goutte éventuellement.

Les étalons pH sont présentés soit en petites gélules à dissoudre sur place dans l'eau permutée ou en ampoules de verre soudées (25 mL) de qualité NBS (Bureau des standards). L'étalonnage se fait à deux points en général dans la zone de mesure 4 et 7, ou 7 et 9.

On dispose d'une gamme d'appareils allant d'une taille minuscule à senseur plat permettant de travailler si nécessaire sur une goutte (format carte de crédit, poids 40 g, affichage numérique, micropile lithium 3 volts, autonomie 500 heures), jusqu'à des modèles « de poing » plus gros, plus lourds, avec compensation de température, calibration automatique, étanches, sortie RS232...

F – Conductimètres divers : 25 modèles avec alimentation par pile 1,5 à 9V et poids de 40 à 700 g environ ; gammes 0,0 à 1999,9 S.cm^{-1} , 0 à 199,9 S.cm^{-1} , 0,00 à 19,99 S.cm^{-1} avec une précision de + 0,3 à 2 % permettant des mesures sur de faibles volumes (micro-cuve avec électrode intégrée ou séparée, contrôle température, sortie RS232...)

G – Réfractomètres – salinomètres

gammes 0-10 % par 0,1 % NaCl,

0 – 28 % par 0,2 %, poids 150 g.

H – Colorimètre à cuve ou comparateurs de type Lovibond

I – Humidimètres pour mesure électromagnétique et polarisation du produit à tester sous l'effet d'un champ électromagnétique à 50 MHz, poids échantillon 20 à 180 g.

J – mesures climatiques : humidité air ou solide (par capacité électrique entre deux électrodes).

Sonde intégrée ou séparée, étanche ; sondes à pénétration pour les solides ou sondes « épées » plates :

gamme 10 à 95 %

précision ± 2 %, piles 1,5 V ou 9 V, poids 100 à 800 g.

Thermomètres électroniques gammes de température diverses avec pointe pénétration (-20 à $+70$ °C par 1 °C, 0,1 °C), thermocouples pour températures élevées, collecteurs de température multicanaux, sortie imprimante, etc., poids 50 à 100 g, piles 1,5 V.

K – Oxymètres pour demande biochimique d'oxygène (DBO); sortie RS 232 C

gamme 0-20 mg L⁻¹

salinité 0-40 ‰

température – 5 à + 400 °C, piles 9 V, poids 180 g.

Stylo code barre et étiquettes autocollantes codées de 1 à 100 pour étiqueter les échantillons sur le terrain.

L – Chloromètre

gamme à 5 mg L⁻¹,

résolution 1 ‰; piles 9 V, poids 320 g.

M. – Autres appareils

Les chromatographes en phase gazeuse sont parfois utilisés sur le terrain pour des mesures de gaz complexes en milieux volcaniques (afin d'effectuer l'analyse avant tout contact avec l'air), ou en zone à hydromorphie permanente (méthane, H₂S...).

Il existe des spectromètres de masse transportables sur véhicules légers tout terrain, mais ces matériels d'un prix très élevé ne sont employés que pour des recherches de pointe ou à forte retombée économique.

Les spectromètres gamma, avec des détecteurs au germanium par exemple, sont utilisés dans des études d'environnement, de pollution. Un ordinateur compact permet le pilotage et le calcul des résultats, directement sur le terrain.

Les microscopes optiques portatifs miniaturisés peuvent atteindre des grossissements de 1 000 X; ils peuvent être équipés, pour les géologues, de platines de polarisation et de dispositifs microphotographiques (leur développement a été généré par le montage des réseaux câblés à fibre optique).

Les spectromètres à fluorescence X portables (10 kg environ), permettent de déceler les éléments traces lors des prospections métallogéniques par exemple et de les quantifier. Entièrement automatisés, ils peuvent être utilisés sans formation particulière. Après acquisition, les résultats sont affichés directement et conservés en mémoire. Six éléments traces peuvent être analysés en une minute environ. Les batteries permettent une autonomie de dix heures, ces appareils disposent de plusieurs têtes de mesure (sources scellées ¹⁰⁹Cd, ²⁴¹Am...).

Bibliographie citée

- A.F.E.S., 1990. – *Association française pour l'étude du sol : référentiel pédologique Kyoto 90*, A.F.E.S.-I.N.R.A., 203 p.
- Bachelier G., 1966. – Mesure *in situ* du dégagement de gaz carbonique des sols à l'aide de l'ampoule de Koepf. *Cah. Orstom sér. Pédol.* IV, 93-97.
- Bachelier G., 1968. – Problèmes relatifs à l'atmosphère du sol et utilisation possible d'un détecteur de gaz pour la mesure de sa teneur en gaz carbonique. *Cah. Orstom sér. Pédol.* VI, 95-104.
- Baize D., 1988. – *Guide des Analyses courantes en Pédologie*, INRA, 172 p.
- Cailleux A. et Taylor G., 1950. – *Code expolaire*. Boubée et Cie.
- Dräger R., 1989. – *Livre de poche concernant les tubes réactifs*. Kurt Lechnitz, 7^e éd., 315 p.

- Duchaufour Ph., 1977. – *Pédologie. V. I. Pédogenèse et classification*, Masson, Paris, 477 p.
- Fields M. et Perrot K.W., 1966. – The nature of Allophane in soils. III. Rapid field in Laboratory test for allophane. *NZ. J. Sc.* 9, 623-629.
- Laplace-Dolonde A., 1992. – Histosols. In *Référentiel Pédologique. Principaux sols d'Europe*. A.F.E.S.-I.N.R.A., 119-128.
- Loyer J.-Y. et Susini J., 1978. – Réalisation et utilisation d'un ensemble automatique pour la mesure en continu et *in situ* du pH, Eh et pNa du sol. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, XVI, 425-437.
- Maignien R., 1969. – *Manuel de Prospection Pédologique*, Orstom Paris, 132 p.
- Marius C., 1990. – Sols sulfatés acides. In *Référentiel pédologique*. A.F.E.S.-I.N.R.A., 199-202.

Préparation des échantillons

1. Concepts et organisation	46
1.1. Introduction	46
1.2. Conditionnement et étiquetage	46
1.3. Stockage et conservation des échantillons	47
1.4. Réception des échantillons	49
2. Protocoles de préparation	50
2.1. Préparation des échantillons humides	50
2.2. Séchage des échantillons	52
2.3. Réduction des agrégats, broyage, tamisage	56
2.4. Échantillonnage des sols au laboratoire	61
3. Représentativité des échantillons	63
Bibliographie complémentaire	64
<i>Normalisation</i>	64
<i>Généralités sur le séchage des sols</i>	64
<i>Séchage micro-onde</i>	65
<i>Autre méthode de séchage</i>	66
<i>Réduction des agrégats pour l'analyse du sol</i>	66
<i>Tamisage</i>	66
<i>Broyeur tamiseur à rouleaux</i>	66
<i>Effet du broyage</i>	67
<i>Échantillonnage</i>	67

1. Concepts et organisation

1.1. Introduction

Le laboratoire n'intervient pas, en général, pour conditionner les échantillons sur le terrain (Cf. chapitre 1.1), la première opération, consistant à préparer les échantillons en vue de l'analyse. Cette opération est primordiale pour la représentativité des résultats analytiques et induit des risques d'erreur liés à l'hétérogénéité des matériaux (destruction de structure, broyage d'éléments grossiers intégrés à la « terre fine », perte d'éléments fins...) ou à l'apport de contaminant par la chaîne de préparation.

Réception et préparation représentent le premier maillon de l'assurance qualité. Le laboratoire considère les échantillons en sa possession comme représentatifs du terrain d'étude et établit ses protocoles de préparation et de conditionnement. Les descriptions de profils et les indications concernant la présence de concrétions, de nodules, de produits fragiles (par exemple, risque de recarbonater la terre fine lors du broyage à partir d'éléments grossiers dans certains sols sur calcaires marneux) ou pouvant provoquer des interférences lors des dosages, permettront de mieux sélectionner les modes opératoires (échantillons à conserver humides...), de mieux comprendre le sens des analyses demandées, d'effectuer les premiers recoupements et de vérifier la cohérence apparente des résultats au niveau d'un profil.

Le laboratoire de préparation doit comprendre des surfaces pour la réception des échantillons (inventaire, classement provisoire...), des surfaces de préparation à l'abri des contaminations (séchage, broyage...) et des surfaces pour une conservation longue durée (réserves).

La zone de broyage, génératrice de poussières si on n'utilise pas des appareils fonctionnant en circuit fermé, sera isolée des zones de séchage et des réserves, et disposera de capteurs de poussières à la source. Les appareils de broyage seront scellés au sol avec des *Silentblocs* pour atténuer le bruit et éviter la transmission des vibrations aux structures.

Les surfaces de préparation et de stockage seront conçues en fonction des programmes, de la nature et du volume des échantillons, des contraintes imposées par le climat et les déterminations (volume représentatif, finesse de broyage, absence de contamination...), mais aussi en tenant compte des contraintes administratives, budgétaires...

Les solutions sont donc multiples. Il est cependant possible de définir un certain nombre d'options fondamentales sur lesquelles on peut baser une unité de préparation.

1.2. Conditionnement et étiquetage

Les échantillons arrivant au laboratoire sont souvent présentés sous des formes hétérogènes : pots ou sacs plastique, boîtes en carton, tubes métalliques...

Leur identification établie sur le terrain ne comporte souvent qu'un numéro, qui peut exister déjà au laboratoire, d'où le risque de confusion. Il est donc nécessaire la plupart du temps de compléter ces indications et de reconditionner les échantillons, après préparation, afin d'homogénéiser la présentation et de limiter les erreurs d'étiquetage.

Les solutions sont multiples avec soit une réception entièrement manuelle des échantillons, soit un contrôle informatique. Par exemple, chaque envoi peut recevoir un numéro de dossier codifié, le dossier comprenant un certain nombre d'identifiants :

- expéditeur, adresse, date d'arrivée, origine géographique, programme scientifique...;
- fiche financière;
- liste complète des échantillons expédiés et contrôle à l'arrivée (conformité);
- liste des analyses demandées et contraintes concernant la préparation et les analyses.

Les échantillons peuvent être répertoriés sous leur numéro d'origine avec clé de contrôle (profondeur par exemple). Ils sont préparés suivant les protocoles standard ou personnalisés.

Après séchage et réduction à 2 mm, la « terre fine » est passée éventuellement au sous-échantillonneur et stockée dans des flacons plastique (environ 1 kg lorsque l'éventail d'analyses est important), ou des boîtes portant le numéro de dossier, le numéro d'origine de l'échantillon en caractères très lisibles (composteur, éventuellement ajout d'un code barres).

Lorsqu'on utilise un sous-échantillonneur rotatif, on peut obtenir 8 sous-échantillons de 125 g environ, et si cela est nécessaire, les distribuer selon les besoins des différentes déterminations. Par exemple :

- 1 flacon peut être utilisé pour l'échantillon qui sera broyé à 0,2 mm;
- 2 flacons peuvent être conservés fermés en réserve, hors de toute contamination; ils serviront éventuellement de référence et de réserve en cas de contrôle ou pour des déterminations ultérieures;
- 5 flacons peuvent être distribués simultanément dans les unités d'analyses spécialisées, en fonction des analyses demandées.

Le conditionnement sera adapté à toutes les formes de sous-échantillons, afin de permettre une gestion simple grâce à des tubes centralisateurs pour les petits échantillons (Fig. 2). On est toujours gêné par le manque de standardisation des conteneurs et des éléments de stockage ou de manutention. Il faut maintenant parfois aussi prévoir des flaconnages manipulables éventuellement par robotique (Cf. chapitre 2.10).

Il est recommandé de concevoir des structures de stockage et de manutention modulaires (Fig. 1), ainsi que des récipients de stockage appropriés des matériaux à analyser (Fig. 2) afin de permettre une standardisation, qui commence au niveau de la réception de l'échantillon et sa préparation jusqu'à l'envoi des résultats.

Il faut trouver le dénominateur commun entre tous les éléments, ce qui est quelquefois difficile en raisonnant sur les matériels standard du marché.

1.3. Stockage et conservation des échantillons

Les échantillons de sols sont analysés après un certain délai, allant parfois jusqu'à une période d'un an environ. Pour les échantillons conservés humides, ces délais doivent être nécessairement beaucoup plus courts. Si des analyses doivent prendre en compte l'activité des micro-organismes (azote minéral par

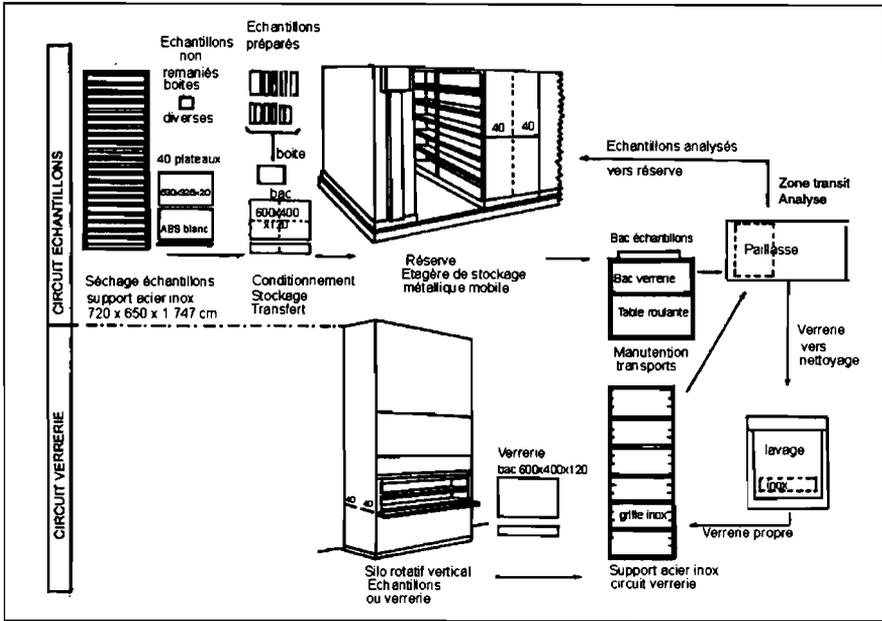


Fig. 1. — Système modulaire de laboratoire pour le conditionnement et le transfert des échantillons.

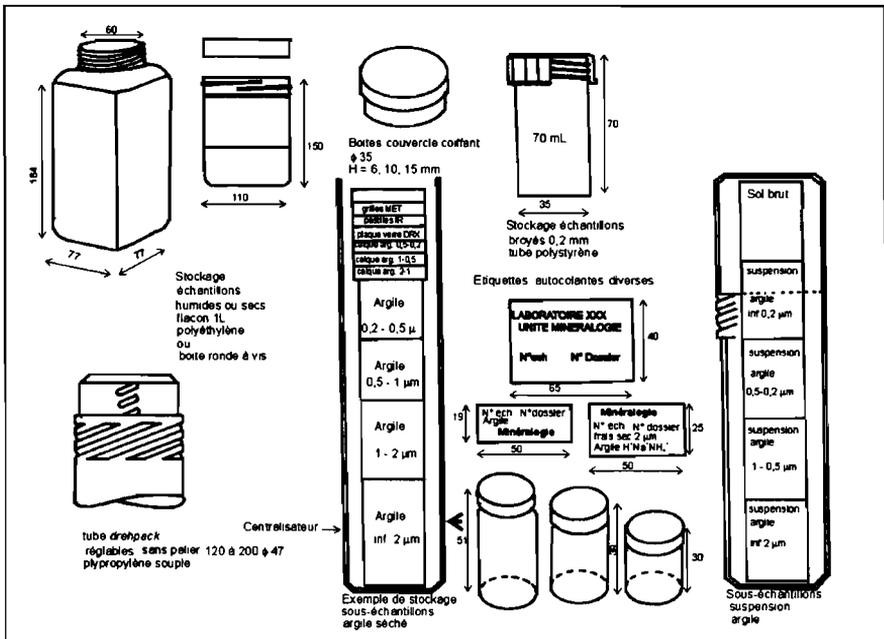


Fig. 2. — Récipients modulaires de conditionnement et stockage des échantillons (dimensions en mm).

exemple), les déterminations doivent être effectuées immédiatement dans la journée de prélèvement ou sur des échantillons stabilisés rapidement à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ. Les échantillons humides ne pourront être conservés que pendant une courte période (en double sac ou flacons étanches), à l'abri de la lumière et à une température $< +15\text{ }^{\circ}\text{C}$, si possible. Ils ont tendance à perdre une partie de leur humidité originelle, des condensations pouvant apparaître sur la paroi interne des sacs. S'ils sont exposés à la lumière, on voit apparaître une prolifération d'algues vertes. Des réactions d'oxydoréduction, de recristallisation, se produisent.

Pour les échantillons séchés à l'air, en équilibre avec l'humidité ambiante, les modifications sont en général limitées, sauf cas particuliers (andosols, histosols, sols de mangrove...). La conservation semble pouvoir s'effectuer sur plusieurs années et se prêter assez bien à des déterminations tardives complémentaires ou à des contrôles après 3 ou 4 ans. Il faut veiller, dans ce cas, à protéger les échantillons des pollutions éventuelles par des poussières, des gaz (NH_3 ...), des particules radioactives, etc. Une température peu élevée, une bonne ventilation, un degré hygrométrique bas seront les éléments essentiels d'une bonne conservation.

Certains laboratoires de recherche devraient être en mesure de stocker les échantillons sur la base de 5 ans environ, les sols au delà de cette période étant remis au demandeur d'analyse ou détruits après avis. Des échantillons témoin propres au laboratoire et/ou des échantillons de référence certifiés doivent être conservés en réserve pour les contrôles liés à chaque série d'analyse.

1.4. Réception des échantillons

Les échantillons identifiés par leur numéro d'origine sont classés d'après la fiche de demande d'analyse en lots homogènes :

Préparation standard

Séchage à l'air – broyage mécanique isogranulométrique ménagé – tamisage sur passoire à trous ronds de 2 mm – établissement des proportions centésimales de terre fine – tri des éléments grossiers minéraux et organiques. Éventuellement – sous-échantillonnage sur répartiteur rotatif – broyage d'une aliquote à 0,2 mm sur mortier d'agate pour les analyses totales.

Préparations personnalisées

Par exemple :

- préparation et conservation dans l'humidité originelle (andosols, histosols, spodosols, sols andiques, tourbes...),
- conservation dans l'état jusqu'à l'analyse, dessiccation par lyophilisation d'un échantillon non perturbé, imprégnation pour lames minces,
- séchage et préparation avec tri sélectif de phases et quantification (nodules, concrétions, cristaux...),
- tamisage naturel sur tamis à mailles carrées de 2 mm pour l'analyse structurale,
- broyage non contaminant pour la détermination des éléments traces,

– conservation à -18 °C et selon les cas à -40 °C pour les déterminations des formes d'azote minéral ou stabilisation par des vapeurs de chloroforme.

Ces préparations personnalisées se feront en concertation étroite avec le demandeur et pourront s'adapter à des cas de figure extrêmement variés.

2. Protocoles de préparation

2.1. Préparation des échantillons humides

2.1.1. Principe

Certains types d'analyses ne peuvent être réalisés que sur le sol conservé dans son humidité d'origine (NH_4^+ , NO_3^- , pesticides...). En outre, certains types de sols voient leurs propriétés modifiées de façon irréversible lors du séchage (andosols, histosols...).

Il est donc nécessaire de les homogénéiser et d'éliminer les éléments grossiers sans modifier de manière significative leur humidité. Cette humidité peut atteindre 200 à 300 % (exprimée en capacité de rétention, Cf. 2.1.3.) en raison de la présence d'alumino-silicates, de gels, de substances amorphes, d'oxydes et d'hydroxydes divers et de matières organiques humifiées.

L'échantillonnage à la passoire à trous ronds de 2 mm est en général impossible à effectuer. On utilise, sur le terrain de préférence, un tamis à mailles carrées de 4 mm, qui permet d'obtenir rapidement un échantillon humide représentatif, sans provoquer de modifications. Ces sols peuvent perdre de l'eau par simple pression (phénomène proche de la thixotropie, mais sans retour à la phase initiale). Aucune mécanisation n'est possible pour cette opération, les ponces et les débris organiques étant particulièrement fragiles à l'état humide. En raison de l'importante activité des micro-organismes dans ces sols, il est nécessaire de conserver les échantillons à une température assez basse et à l'abri de la lumière pour éviter les condensations et le développement d'algues vertes.

Les déterminations de pF seront réalisées sur ces échantillons humides, ainsi que les seuils d'irréversibilité (réhumectation), les différentes mesures des charges (complexe adsorbant), les formes de matières organiques, la granulométrie, le manganèse extractible...

Les mesures seront exprimées par rapport au sol séché 105 °C et réalisées sur un poids fixe équivalent « terre séchée 105 °C », afin de travailler sur des échantillons présentant des surfaces initiales identiques à celles du terrain et comparables quelles que soient les fluctuations d'humidité des échantillons.

À noter que les échantillons prélevés pour étudier les produits de l'activité des processus microbiens doivent être analysés le plus tôt possible après le prélèvement ou, à défaut, conservés humides à -40 °C (la pesée d'une aliquote avant congélation permet d'effectuer ensuite la décongélation directement dans le réactif d'extraction, sans reprise d'humidité, ni évolution microbienne).

2.1.2. Matériel

- tamis inox mailles carrées 4 mm, diamètre 300 mm avec fond acier inox ;
- sacs plastiques doubles ou boîtes étanches avec couvercle vissé ;
- spatule bois dur.

2.1.3. Mode opératoire

- frotter à la main ou à l'aide d'une spatule de bois dur, pour faire passer l'échantillon frais au travers des mailles, en retirant au fur et à mesure les éléments grossiers (cailloux et racines = refus minéral et organique à 4 mm); éviter la dessiccation de la « terre fine » ainsi obtenue;
- le réceptacle du tamis étant taré, peser l'échantillon humide, soit P_0 ;
- mettre à sécher séparément à 105 °C cailloux et racines (après lavage rapide à l'eau) : peser soit P_1 pour les cailloux, P_2 pour les racines ;
- homogénéiser rapidement le sol humide tamisé et en remettre environ la moitié dans le sac plastique double d'origine;
- conserver à l'abri de la lumière, à une température inférieure à 20 °C, si possible;
- prélever une aliquote dans une boîte à tare pour déterminer l'humidité à 105 °C de sol frais (NF X31-102, 1981);
- mettre à sécher la seconde moitié de l'échantillon à l'air pendant au moins 15 jours, puis broyer et tamiser à 2 mm. Faire passer l'échantillon au travers de la passoire pour qu'il soit équivalent à l'échantillon humide (tamisé 4 mm), les cailloux entre 2 et 4 mm étant pesés pour permettre la correction des résultats.

Calculs (Fig. 3) :

<i>I – Poids total du sol frais</i>	= P
Poids cailloux (secs à 105 °C)	= P_1
Refus cailloux en % g de sol frais	= $C_1 = 100 \frac{P_1}{P}$
Poids débris organique (sec à 105 °C)	= P_2
Refus organique en % g de sol frais	= $R_1 = 100 \frac{P_2}{P}$
<i>II – Totalité du sol frais tamisé à 4 mm</i>	= P_0
Une aliquote en boîte à tare pour humidité	= P_3
Aliquote séchée à 105 °C	= P_4
Perte d'eau	= $H = P_3 - P_4$

Humidité du sol en place exprimée en capacité de rétention
(pédologie, peut dépasser 100 %)

$$= Z_1 = 100 \frac{H}{P_4}$$

Humidité du sol en place exprimée pour la correction éventuelle des résultats (chimie, NF X 31-102)

$$= Z_2 = 100 \frac{H}{P_3}$$

Poids de sol à 105 °C en % pondéral de sol frais (calcul poids équivalent pour travail sur sol frais)

$$= Z_3 = 100 - Z_2$$

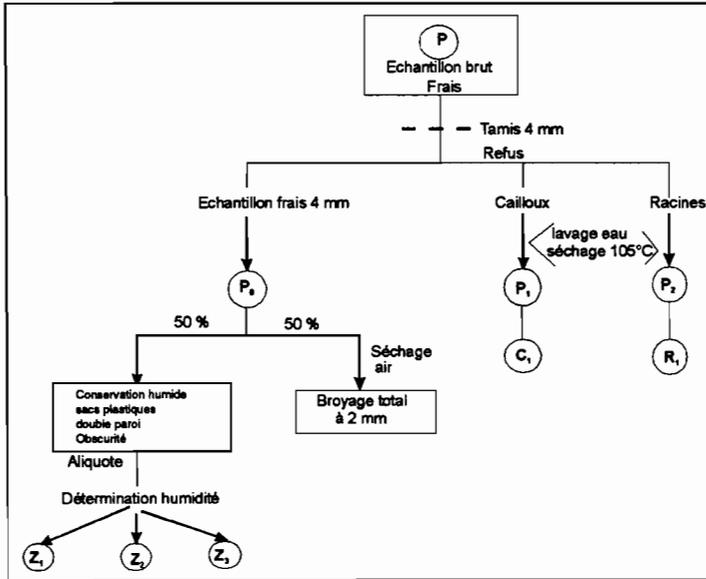


Fig. 3. — Schéma de préparation classique des échantillons humides

2.2. Séchage des échantillons

2.2.1. Principe

Cette opération est nécessaire pour limiter l'évolution biologique, assurer la conservation des échantillons à moyen et long terme, permettre une meilleure séparation des agrégats et une meilleure homogénéité liée à la représentativité des prises d'essais. La base de référence est la dessiccation effectuée à l'air, en couche mince, à température ambiante, à l'abri de la lumière solaire directe.

Cependant, la notion de « sol sec » est assez subjective en raison de la nature des sols, des minéraux et matières organiques qui le composent. L'eau qui est éliminée lors du séchage représente l'eau « libre », mais aussi un peu d'eau hygroscopique, qui peut se différencier de l'eau structurale, l'équilibre dépendant de la température, de la dimension des particules et de la porosité, des sels éventuellement présents qui peuvent être plus ou moins hygroscopiques et enfin de l'humidité relative de l'air. Les erreurs sur l'« état sec » sont multifformes.

D'autres techniques peuvent être mises en œuvre pour accélérer la dessiccation : augmentation de la température, ventilation forcée sans courant d'air excessif, utilisation de rayonnements agissant sur les molécules polaires...

2.2.2. Séchage à l'air

Matériel

- plateau de bois avec film plastique d'isolement ou plateau plastique environ 50 × 25 × 5 cm (1 à 2 kg d'échantillon);
- étagère mobile de séchage pour 40 plateaux plastiques (530 × 325 × 20 cm).

Mode opératoire

- laisser sécher à l'air à température ambiante (< 40 °C) dans un local bien ventilé, mais sans courant d'air excessif, jusqu'à ce que l'échantillon perde sa plasticité, s'effrite sous les doigts et reste en équilibre avec le milieu (24 à 72 heures dans la plupart des cas pour les sols de climats tempérés, environ une semaine ou plus pour certains sols tropicaux);
- peser le poids total de sol séché air.

Remarques

Les échantillons séchés à l'air conservent une humidité hygroscopique de 0,5 % pour les sols sableux à 8 % environ pour les sols argileux et organiques. Pour les andosols, cette humidité « d'équilibre » peut atteindre 10 à 30 %, exceptionnellement 50 %, ce qui oblige à ramener, systématiquement, pour ce type de sols, les résultats à une base de séchage à 105 °C.

Les modifications apportées par le séchage sur les déterminations intéressent, à la fois, les propriétés physiques et chimiques des sols. Certaines modifications sont drastiques pour certains sols, d'autres sont faiblement significatives. On peut considérer que le séchage peut modifier :

- les matières organiques, l'azote minéralisable, le phosphore organique, les phénomènes d'oxydo-réduction;
- la distribution des charges et le pH (par oxydation du soufre et transfert de protons), le potassium échangeable, le manganèse échangeable, la capacité d'échange cationique, l'oxydation du fer, du manganèse...
- les propriétés physiques d'agrégation, de rétention d'eau...

2.2.3. Séchage en étuve à 40 °C

Principe

Accélérer le séchage par chauffage modéré (50 °C) avec ventilation. Ce séchage doit être aussi court que possible et n'est pratiqué qu'en cas de délai très court de remise des résultats, ou si les conditions locales d'humidité sont telles que le séchage à l'air est impossible.

Il n'y a que peu de modifications des propriétés par rapport au séchage à l'air pour les sols sableux ou argileux, mais on peut noter que :

- l'halloysite tétrahydratée se transforme rapidement en halloysite dihydratée;
- la matière organique risque d'être légèrement altérée;
- le Fe⁺⁺ peut s'oxyder en Fe⁺⁺⁺;
- le manganèse échangeable est modifié;
- P₂O₅ extractible peut augmenter légèrement si le séchage est prolongé de façon excessive;

– les valeurs du pH peuvent être légèrement modifiées (en baisse), très légèrement si la température ne dépasse pas 50 °C, ainsi que le niveau des charges, et la valeur de la C.E.C.;

– l'azote minéral est modifié, particulièrement en sol calcaire (perte NH_4^+ , oxydation $\text{NO}_2^- \dots$);

– passage du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en anhydrite (CaSO_4 ou $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$);

Certains effets du chauffage sont encore mal connus, pour tous les types de sol.

Matériel

- plateaux inox ou émaillés;
- étuve à ventilation 0-100 °C.

Mode opératoire

- disposer l'échantillon en couche mince, dans un plateau en acier inox placé dans une étuve à ventilation pendant 8 heures environ;
- peser plateau + sol et replacer à l'étuve 1 heure pour vérifier si le séchage est complet (poids constant).

2.2.4. Séchage au four à micro-ondes

Principe

Cette technique s'applique à de petits échantillons et permet d'aborder certaines analyses sans délai mais ne peut pas être appliquée en grande série.

On provoque une dessiccation accélérée du sol grâce aux micro-ondes à basse température. Les micro-ondes font partie du domaine des rayonnements hertziens entre l'infrarouge lointain et les radiofréquences (30 cm à 1 mm). On les utilise en science du sol pour le séchage d'une part, et pour la minéralisation par voie humide d'autre part.

La longueur d'onde de 12,25 cm (fréquence 2450 Hz), est la seule autorisée par la législation française. Les micro-ondes sont produites par un oscillateur du type MAGNETRON composé d'une diode cylindrique, sous haut vide, soumis à un champ magnétique parallèle à l'axe du cylindre. Un anneau métallique interne joue le rôle d'anode. Chauffé à haute température, il produit une émission thermo-ionique. L'ensemble est placé dans une enceinte métallique, qui réfléchit les micro-ondes sur les substances diélectriques placées sur le plateau, et qui évite leur dispersion à l'extérieur. Une partie de l'énergie de ce champ électromagnétique se convertit en chaleur par perte diélectrique.

L'eau, corps à dipôles permanents, a la propriété de se polariser. Les vibrations moléculaires provoquent un passage rapide à l'état de vapeur. Le séchage des échantillons est rapide, et les sols (ainsi que les céramiques, les verres, les plastiques) étant « transparents » aux micro-ondes, ne subissent qu'un faible échauffement. La pénétration du rayonnement est fonction de la fréquence. Pour améliorer la pénétration, on utilise un plateau tournant, ou une antenne tournante, qui permet de diffuser l'énergie dans toutes les directions. En utilisant un réglage modéré de la puissance (environ 50 %), on observe un échauffement inférieur à 50-60 °C pour un cycle de 10 à 30 minutes. Les métaux

réfléchissant à 100 % le rayonnement, on ne peut utiliser de récipient métallique, le rayonnement réfléchi pouvant détériorer la source émettrice.

Matériel

- four micro-onde, à plateau tournant ou antenne tournante ;
- plateaux de verre ou plastique (diamètre 100 mm).

Mode opératoire

- disposer l'échantillon en couches minces dans un plateau en verre ou plastique (attention : ne jamais utiliser des plateaux en métal et ne jamais faire fonctionner l'appareil à vide),
- régler la puissance entre 0 et 100 % (généralement sur 50 % pour ne pas provoquer un échauffement anormal de l'échantillon),
- au bout de 10 minutes, peser l'échantillon, puis le remettre 10 minutes et vérifier si le poids est constant, sinon le remettre 10 minutes.

Remarques

La déshydratation obtenue n'est pas toujours très régulière dépendant notamment, de la taille de l'échantillon, de la teneur en eau initiale, de la nature de l'eau retenue et des matières minérales et organiques, de l'épaisseur de la couche de sol, de l'uniformité du champ micro-ondes mais aussi de l'impossibilité de mesurer la température effective instantanée au cours du traitement.

Sur sols à allophanes, ce séchage a permis d'amener à poids constant en 35 minutes des échantillons contenant 250 % d'eau (humidité pédologique Z_1), sans échauffement notable.

Sécurité

Attention : le four ne peut fonctionner que porte fermée. Le faisceau micro-ondes peut provoquer des brûlures internes extrêmement graves.

2.2.5. Séchage par lyophilisation

Principe

Le séchage par lyophilisation se réalise par congélation rapide de l'échantillon à température inférieure à $-80\text{ }^\circ\text{C}$, suivie d'une sublimation de l'eau sous vide poussé.

Ce type de séchage peut être utile dans le cas de sols à fort coefficient de retrait, contenant des argiles devenant dures et compactes, des sols possédant un espace poral élevé pour ménager la structure existante, des sols de mangroves à évolution chimique rapide. Il permet également d'éviter les oxydations et la détérioration éventuelle de molécules fragiles (pesticides).

La congélation doit se faire très rapidement pour qu'il n'y ait pas éclatement ou coagulation des agrégats. La sublimation de l'eau libre est assez rapide et le volume utile du piège sera calculé sur cette base. La désorption de l'eau plus énergiquement retenue (eau plus ou moins liée), est beaucoup plus lente et incomplète, ce qui oblige à standardiser les opérations pour

éviter un échauffement trop prolongé de l'échantillon en fin de cycle. L'optimisation de la lyophilisation tiendra compte de la nature de l'échantillon et de sa tenue en température, celle-ci devant être la plus basse possible lors de la sublimation, avec pour corollaire l'allongement du cycle et l'augmentation du coût unitaire.

Matériel

- lyophilisateur avec dispositif de rotation des échantillons ;
- flacons Pyrex à col large de 500 mL ou plateaux acier inox.

Mode opératoire

Les échantillons humides (échantillonnés à 4 mm ou non remaniés) sont placés dans des flacons en verre Pyrex à col large (bouchon enlevé). Ces flacons sont mis en rotation dans la chambre de congélation pour éviter la formation éventuelle de croûtes superficielles à faible coefficient de diffusion (pour les échantillons non remaniés, on n'utilisera pas le dispositif de rotation).

Au niveau instrumental, le mode opératoire sera adapté au type de matériel utilisé.

Après lyophilisation, les échantillons sont stockés dans leur flacon Pyrex et tenus à l'abri de l'air pour éviter des reprises d'humidité hygroscopique, toujours significatives avec ce type de séchage.

2.3. Réduction des agrégats, broyage, tamisage

2.3.1. *But*

Il s'agit essentiellement :

- d'opérer une première concentration et purification de la phase fine du sol en éliminant, sans les briser, les éléments grossiers minéraux ou organiques de taille supérieure à 2 mm ;
- d'effectuer les analyses dans des conditions standardisées en homogénéisant les éléments fins les plus actifs physico-chimiquement et en permettant une meilleure représentativité des prises d'essai ;
- d'augmenter la surface réactionnelle directe et faciliter le contact solide-liquide (extractions...).

2.3.2. *Principe*

Sélection, par émiettement ménagé (sur un organe de séparation calibré – passoire à trous ronds ou tamis à mailles carrées de 2 mm) :

- des éléments les plus actifs provenant d'édifices structuraux d'un sol dont les forces de cohésion sont plus ou moins stables ;
- des particules élémentaires stables à propriétés mécaniques définies (éléments de texture > 2 mm, roches primaires non altérées, traits pédologiques, matières organiques non décomposées...).

La population de particules hétérogènes, sans forme régulière, mais de dimensions proches (isogranulométrie), qui est passée au travers du tamis de séparation, contient les assemblages de différentes tailles présentant des arêtes, des faces et des volumes liés à la micro-morphologie du sol. (Cette préparation

peut être considérée comme un premier test de la stabilité des agrégats, sous l'influence d'une force externe ménagée capable d'en briser la cohérence.)

Les concepts retenus en 1926-1930, pour standardiser la préparation des sols, étaient basés sur une vision naturaliste et des finalités agronomiques à une échelle d'observation élémentaire (agrégats visibles à l'œil). On pensait pouvoir caractériser la structure (micro et macro structures) en évaluant la taille des agrégats obtenus par séparation mécanique à sec, la séquence partant de l'agrégat élémentaire de 50 μm , véritable « molécule de sol », jusqu'à l'agrégat de 2000 μm . L'ensemble représentait la « terre fine » comprenant la phase active du sol, étroitement liée à l'évolution pédologique et à la fertilité. Il suffisait donc de pratiquer une simple séparation mécanique en faisant passer, sous pression modérée, les mottes et agrégats au travers d'une passoire à trous ronds de 2 mm. C'est cette norme, qui est encore utilisée comme base de référence par la plupart des laboratoires (NF X31-101, 1992).

Cependant, si les modes opératoires n'ont pas été modifiés depuis 60 ans, les concepts ont considérablement évolué. En 1956, Hénin, considérant que la structure pouvait être mieux définie par une mesure de la stabilité en milieu humide, adopte le tamis à maille carrée de 2 mm. Les agrégats peuvent s'inscrire dans la diagonale de la maille carrée et sont donc légèrement plus gros, mais correspondraient à la « taille de grains de sols pouvant convenir à la germination de semis et possédant une structure que l'on désirerait lui voir conserver ». Ce standard est maintenant parfois adopté internationalement comme base de séparation. Effectivement, la taille conventionnelle de 2 mm est arbitraire, et n'a pas de signification scientifique en raison de la multiplicité des formes des agrégats qui ne peuvent véritablement se définir par une seule dimension (diamètre d'une particule sphérique).

Les études effectuées au cours de la dernière décennie sur lames minces, avec des analyseurs d'images à différentes échelles de grossissement, montrent bien que le concept primitif est critiquable. La dynamique cyclique de la structure (dégradation et recombinaisons liées aux facteurs anthropique et climatique) souligne également la difficulté d'estimer la structure en place par des moyens de laboratoire.

Cependant, la pérennité du mode opératoire décrit ici s'explique aisément par le fait que la réduction du sol est basée sur l'application d'une force de disruption suffisante, modérée et progressive, qui permet :

- de rompre les forces de cohésion liant les particules fines participant à la structure et présentant des activités élevées différenciées,
- de séparer les éléments grossiers, particules élémentaires à volume mieux défini, représentant des éléments de texture.

On pourrait donc résumer le principe de la réduction sous la forme générale : « réduction des éléments structuraux sans modification de la texture initiale ». Cette définition peut convenir aux échantillons à structure particulaire, qui sont réduits très facilement, à structure continue ou massive, riches en limons fins dont la cohésion est réduite, à structure fragmentaire avec une cohérence élevée particulièrement si la structure est construite plutôt que mécanique.

Pour les préparations personnalisées, il est nécessaire d'ajouter à la préparation des particules grossières > 2 mm, celle des traits pédologiques comme

les glébules¹, nodules et concrétions bien différenciés, et qu'il est nécessaire de prendre en compte dans les bilans (CaCO_3 , Fe + Mn...). Des tamis < 2 mm sont alors nécessaires, en association avec un tri sélectif manuel. La séparation de la fraction « argile granulométrique » inférieure à 2 μm sera effectuée en milieu aqueux.

2.3.3. Réduction manuelle – terre fine 2 mm

Matériels

- rouleau et plateau de bois dur;
- mortier et pilon (en agate, porcelaine dure ou verre selon les risques de contamination);
- passoire à trous ronds de 2 mm, module AFNOR NF 33, diamètre 200 mm, forme haute 77 mm, avec fond et couvercle inoxydables;
- tamis mailles carrées 2 mm inox, module AFNOR NF 34, diamètre 300 mm, forme basse avec fond inoxydable.

Protocole de réduction des agrégats au mortier ou au rouleau de bois dur

Le choix de la nature et de la taille du mortier dépendra de la dureté de l'échantillon, des risques de contamination et du volume à traiter. L'écrasement des agrégats par le rouleau de bois dur (Cf. chapitre 1.4) est beaucoup plus progressif :

- par pression ménagée avec le pilon, faire éclater les agrégats, puis opérer un mouvement tournant en appliquant une pression légère pour ne pas écraser les fragments de roche non altérée;
- tamiser sur passoire à trous ronds de 2 mm pour séparer au fur et à mesure les particules pouvant passer à 2 mm en évitant le surbroyage.

La terre fine est pesée, ainsi que les matériaux grossiers organiques et inorganiques résiduels.

Attention : pour l'analyse structurale on remplacera la passoire à trous ronds par un tamis de 2 mm à mailles carrées. On procédera alors à un émiettement à la main et un forçage modéré sur le tamis pour éviter de modifier la taille et la forme des agrégats.

La réduction et le tamisage manuels peuvent conduire à des erreurs d'échantillonnage en raison de la grande hétérogénéité des sols et de la manière dont les agrégats sont amenés à traverser les surfaces de séparation ou passoires.

Le passage sur tamis doit être aussi régulier que possible, et pour cela il faut imprimer au sol, sur la passoire, un mouvement de va-et-vient tournant horizontal, accompagné de secousses verticales régulières, sans surcharger la toile des tamis pour éviter de déformer l'organe de séparation. Pour éviter les pertes d'éléments fins ou légers, un couvercle doit toujours être utilisé.

Le tamisage sera effectué séquentiellement avec la réduction des agrégats pour séparer le plus souvent possible les particules ayant atteint la taille voulue

1. glébules : en micromorphologie du sol, unités à 3 dimensions dans le fond matriciel du matériau sol, habituellement à forme allongée à équidimensionnelle (extrait de Lozet et Mathieu, 1986).

sans surbroyage. Il faut noter que les particules passant au travers d'un tamis seront toujours de 10 à 20 % plus petites que la dimension des mailles des tamis.

Calcul : détermination de la « terre fine »

Peser séparément :

– la terre fine	P_1	
– les éléments grossiers	P_2	$P_1 + P_2 + P_3 = P_4$
		(poids initial de l'échantillon)
– les débris végétaux	P_3	
Terre fine en %	$100 \frac{P_1}{P_4}$	
Éléments grossiers en %	$100 \frac{P_2}{P_4}$	
Débris végétaux en %	$100 \frac{P_3}{P_4}$	

Éventuellement on pèsera ensuite le produit de tris sélectifs (P_x) :

– nodules, concrétions %	$100 \frac{P_x}{P_4}$
--------------------------	-----------------------

Remarques générales

Les particules grossières, qui représentent des traits significatifs d'origine pédologique (nodules calcaires, concrétions ferro-manganiques, cristaux gypseux...), doivent être isolées sans les briser. Elles doivent être quantifiées à deux niveaux :

- en tant qu'éléments grossiers ou refus de la « terre fine » ;
- en tant que traits pédologiques pour établir les teneurs en calcaire, gypse, fer, manganèse immobilisés dans l'horizon.

La présence de roches très altérées, friables, pose au préparateur le plus averti des problèmes insolubles, s'il ne connaît pas le terrain et l'objet des recherches. Seul le demandeur d'analyse peut alors décider si les amas plus ou moins indurés doivent être, ou non, intégrés à la « terre fine ».

L'expression des résultats est effectuée en général pondéralement, mais peut aussi se faire par rapport au volume, si cette fraction « éléments grossiers » est très importante. Selon leur nature et leur dimension, ces éléments grossiers peuvent avoir des effets sur les propriétés physiques, hydriques ou agronomiques du sol (propriétés mécaniques et travail du sol, porosité et rétention d'eau...). Il est bon de donner sur les fiches analytiques les informations succinctes qui peuvent être utiles :

- formes émoussées, galets (apports alluvionnaires);
- présences de charbons (paléo-incendies, anthropisation du milieu...);
- état d'altération, présence de silex, de concrétions, d'éléments grossiers calcaires, de cristaux gypseux...

2.3.4. Réduction mécanique – terre fine 2 mm

Principe

Le terme de broyage peut être ici retenu, plutôt que celui de réduction, les machines ne pouvant, que très imparfaitement, distinguer les différences de dureté des particules et leur résistance mécanique.

Les broyeurs à cylindre tournant perforé à 2 mm et contenant un rouleau central mobile de poids adapté (système discontinu), ou ceux à masselottes rétractables (système continu ouvert) permettent d'effectuer le broyage de la plupart des sols très rapidement (Cf. chapitre 1.4). Ils représentent l'équipement de base du laboratoire de préparation pour les échantillons de prospection et agronomiques ou ne contenant que peu de minéraux ou de concrétions fragiles. Ils permettent des débits journaliers importants avec une représentativité satisfaisante pour les travaux courants.

Le broyage est isogranulométrique, les particules étant séparées au fur et à mesure et de ce fait la pollution est pratiquement négligeable avec l'acier inoxydable.

Remarques sur l'utilisation du broyeur à cylindre tournant

Ce type de broyage convient aux sols de texture moyenne ou légère, très secs. Par contre, avec les sols très argileux et collants (Vertisols), on ne peut parfois pas terminer le broyage correctement¹, les particules s'indurent et ne peuvent passer au travers du tamis, dont les trous sont progressivement obturés.

Avec les Andosols, qui conservent, à l'équilibre, une humidité résiduelle importante, la pression du cylindre a pour effet de libérer une partie de l'eau entraînant l'agglutination du sol interdisant le broyage.

Remarques sur le broyeur à masselottes

Le broyage est très rapide, les fractions sont isogranulométriques. Les Vertisols sont broyés sans difficulté, ainsi que les Andosols séchés à l'air, mais certains matériaux d'altération géologique (schistes, micas...) ainsi que les concrétions fragiles peuvent passer en partie dans la « terre fine ».

La contamination est extrêmement faible avec les éléments en acier inoxydable, les temps de passage et de contact avec les matériaux de broyage étant très réduits.

2.3.5. Broyage total manuel ou mécanique des sols

Principe

À partir d'un échantillon de sol réduit à 2 mm, on prélève une aliquote qui est broyée intégralement à 0,5 mm (tamis NF28) ou 0,2 mm (NF24) ou 0,1 mm. Ces granulométries permettent des prises d'essais représentatives (Cf. chapitre 2.11) quand celles-ci doivent être inférieures à 2 g.

1. En climat tropical humide présentant une humidité relative permanente à l'air voisine de 90 %, un vertisol contenant des argiles 2:1 conserve 8 % d'humidité et ne peut être réduit par cette méthode.

Matériel

- mortier en agate de 150 mm de diamètre (environ 180 mL) et un pilon ;
- broyeurs mécaniques discontinus (voir différents types, chapitre 1.4) ;
- tamis de 0,5 mm à mailles carrées NF 28 avec un fond et un couvercle ;
- tamis de 0,2 mm à mailles carrées NF 24 avec un fond et un couvercle ;
- tube en plastique de 70 × 35 mm de diamètre.

Mode opératoire

- à la main, broyer par un mouvement de rotation du pilon en appliquant une pression légère ;
- tamiser souvent pour obtenir une granulométrie régulière et éviter le surbroyage ;
- la totalité de l'échantillon doit passer au travers du tamis ;
- verser dans le tube de stockage portant les références.

Remarques

Les échantillons broyés de cette manière sont utilisés pour les attaques totales et les analyses demandant une bonne diffusion des ions comme la détermination du point de charge nulle ou certains anions extractibles, mais sans surbroyage qui pourrait créer une redistribution des charges.

Broyage mécanique

Tous ces systèmes sont discontinus et fonctionnent en milieu ouvert ou fermés (Cf. chapitre 1.4).

Le choix du matériel sera fait en fonction du volume, de la dureté, de la contamination, de la possibilité de récupérer la totalité de l'échantillon et de la durée du nettoyage des éléments.

Dans les systèmes fermés, les pertes en cours de broyage sont nulles, par contre les argiles ont tendance à se coller sur les billes ou les anneaux et sont très difficiles à récupérer quantitativement, ce qui a pour effet, de privilégier les produits durs non collants (erreur par défaut).

Les broyeurs à masselotte oscillante en agate, sans anneaux, sont les plus intéressants, la récupération et le nettoyage étant satisfaisants ainsi que la vitesse de broyage.

2.4. Échantillonnage des sols au laboratoire

2.4.1. Principe

Après préparation des sols et réduction ou broyage à 2 mm, il faut mélanger les fractions obtenues pour former une population « terre fine » aussi homogène que possible. La répétabilité des analyses et la représentativité des échantillons seront améliorées.

Dans un laboratoire disposant de différentes unités d'analyses spécialisées, la gestion des dossiers sera facilitée par la préparation de sous-échantillons 2 mm dont un à deux seront conservés en réserve (à l'abri de toute contamination potentielle au cours de la chaîne d'analyse) pour les contrôles éventuels ; certains des sous-échantillons seront rebroyés à 0,5 et 0,2 mm en fonction des analyses demandées.

2.4.2. Matériel

- échantillonneur manuel à rifles (ou de Jones) en inox ;
- partiteur-échantillonneur rotatif avec vibreur et trémie d'alimentation (Fig. 4) ;
- plateau pour échantillonnage manuel en tôle émaillée, acier inox ou plastique ;
- spatule acier inox.

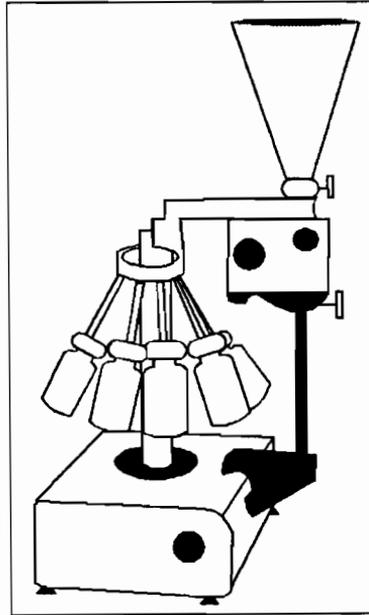


Fig. 4. — Partiteur rotatif d'échantillons.

Dans certains cas, l'homogénéisation de micro-échantillons pour l'analyse totale peut demander un broyage – mélange en présence de correcteur de matrice, et en minéralogie, le mélange intime avec un ajout dosé exige de recourir à des micro-vibreurs à billes ou masselottes. Le protocole de mélange sera alors le suivant :

- prélever un poids x de l'échantillon broyé à 0,2 mm au mortier d'agate ;
- ajouter éventuellement un additif (KBr pour pastillage, plastique non absorbant, *NUJOL* ou correcteur de matrice...) ;
- passer dans le tube d'homogénéisation avec une bille adaptée (agate, métacrylate...) ; pour les substances facilement décomposables par la chaleur, on peut refroidir le tube par cryogénie ;
- mettre en route le mélangeur électromagnétique pendant 3 minutes.

3. Représentativité des échantillons

Les erreurs d'échantillonnage sont presque toujours les plus importantes dans l'analyse physico-chimique, particulièrement en ce qui concerne les sols. En ordre décroissant, on aura d'abord l'erreur d'échantillonnage liée au prélèvement sur le terrain (chapitre 1.1), puis l'erreur liée aux sous-échantillonnages de laboratoire décrits ici, avant l'erreur de mesure proprement dite.

Les contrôles statistiques devront intégrer tous les facteurs quantifiables et s'appliquer le plus souvent à « l'échantillon unique », qui arrive au laboratoire, ce qui présente quelques difficultés, la distribution des populations étant inconnue et les bases de comparaison inexistantes. Le contrôle qualité exige de prendre en compte les aspects chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques.

Une étude réalisée en laboratoire¹, a montré que le carbone est un élément donnant lieu à d'importantes erreurs du fait de sa très grande hétérogénéité dans le sol. Sur 108 échantillons préparés avec des broyages et tamisages mal conduits (élimination de constituants difficiles à broyer, organiques ou minéraux), on a pu mettre en évidence des résultats aberrants portant sur 30 à 100 % des échantillons, selon la provenance des lots (fourchette d'erreur de 10 à 160 % par rapport à la plus faible valeur).

Les erreurs portaient sur les différences entre préparations granulométriques 2 et 0,2 mm, ou 0,5 et 0,2 mm. Cependant, même en standardisant plus strictement les conditions de broyage, on a encore constaté quelques erreurs issues du broyage et tamisage supérieures à l'erreur instrumentale de mesure du carbone, montrant bien l'importance de la préparation.

Il est donc indispensable de contrôler périodiquement la qualité de préparation des échantillons. Toutefois, après les calibrages indispensables lors du démarrage d'un laboratoire, ces contrôles ne seront pas appliqués à tous les échantillons notamment en raison du coût, mais devront être établis à partir de choix généraux concernant la qualité des analyses et la crédibilité du laboratoire (introduction d'échantillons témoins, de matrices-sols standard, de répétitions aléatoires d'un même échantillon dans les séries...).

L'étude statistique au niveau de la préparation sera le plus souvent très simplifiée par l'utilisation de matériels, dont les performances sont connues et constantes (pas de perte de particules fines légères, pas de perte dans les mailles des tamis, pas de contamination chimique par les éléments de broyage ou un mauvais nettoyage, récupération totale du produit broyé, homogénéisation parfaite des produits broyés sans sur-broyage...), et par une bonne formation du personnel à la préparation des échantillons, ou la réalisation de ce travail par le demandeur d'analyses lui-même.

Observations

– Si la population d'éléments « terre fine » originels est très élevée et le passage sur tamis suffisamment sélectif, les erreurs seront négligeables en ce

1. Laboratoire « Matières organiques », ORSTOM – Bondy, 1986.

qui concerne la granulométrie et les éléments structuraux des agrégats, ainsi que les propriétés physico-chimiques,

- si la population d'éléments « non terre fine » de granulométrie inférieure à 2 mm (provenant d'un broyage excessif des roches, concrétions, nodules, glébulles...) est élevée, les propriétés électro-ioniques et chimiques seront modifiées de façon significative, particulièrement si l'échantillon provient d'horizons riches en roches altérées fragiles (calcaire tendre, schiste argileux...),

- si le séchage est un facteur limitant (cas des Andosols, Histosols...), les propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques seront modifiées irréversiblement et quelquefois de manière drastique (l'humidité Z_1 (Fig. 3) à pF 3,0 peut passer de 300 % à moins de 50 %),

- si la contamination de l'échantillon par les broyeurs est élevée, la détermination des éléments traces sera sans signification.

On peut donc voir que le stade « préparation », souvent négligé et confié à un personnel sans formation, va conditionner, en fait, la précision de l'ensemble de la chaîne analytique. Il ne faut négliger aucun aspect pouvant améliorer la qualité des analyses, le maillon le plus faible conditionnant la résistance de la chaîne et donc la crédibilité d'un laboratoire.

Bibliographie complémentaire

Normalisation

NF X31-101, 1992. – Préparation d'un échantillon de sol pour analyse physico-chimique. Séchage, émottage et tamisage à 2 mm. In *Qualité des sols*, AFNOR, 15-21.

NF X31-102, 1981. – Détermination de l'humidité résiduelle d'échantillons de sols préparés pour analyse. In *Qualité des sols*, AFNOR, 22-23.

NF ISO 11465, 1994. – Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau – Méthode gravimétrique. In *Qualité des sols*, AFNOR, 517-524.

Pr ISO 11074-2, 1997. – Termes et définitions relatifs à l'échantillonnage.

LOZET et MATHIEU, 1986. – *Dictionnaire de Science du sol*. Technique et Documentation, Lavoisier, Paris.

Généralités sur le séchage des sols

ALLEN, S.E. et GRIMSHAW H.M., 1962. – Effect of low temperature storage on the extractable nutrient ions in soils. *J. Sci. Food Agr.*, 13, 525-529.

BARTLETT R.J. et JAMES R., 1980. – Studying dried, stored samples – some pitfalls. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 721-724.

CUNNINGHAM R.K., 1962. – Mineral nitrogen in tropical forest soil. *J. Agr. Sci.*, 59, 257-262.

DAVEY B.G. et CONYERS M.K., 1988. – Determining the pH of acid soils. *Soil Sci.*, 146, 141-150.

FUJIMOTO C.K. et SCHERMAN G.D., 1945. – The effect of drying, heating and wetting on the level of exchangeable manganese in Hawaiian soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 10, 107-112.

- GARDNER W.A., 1986. – Water content. In *Methods of soil analysis (part 1)*. Klute A. ed., A.S.A.-S.S.S.A., 493-544.
- GOLBERG J.P. et SMITH K.A., 1984. – Soil manganese : values, distribution of manganese 54 among soil fractions and effects of drying. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 559-564.
- KEOG J.L. et MAPPLES R., 1973. – Evaluating methods of drying soils for testing. *Bull. 783. Agric. Exp. Station*, Univ. Arkansas.
- KUBOTA T., 1972. – Aggregate formation of allophanic soils : effect of drying on the dispersion of the soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 18, 79-87.
- LEGGETT G.E. et ARGYLE D.P., 1983. – The DTPA extractible iron, manganese, copper and zinc from neutral and calcareous soils dried under different conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 518-522.
- MAYNARD D.G., KALRA Y.P. et RADFORD F.G., 1987. – Extraction and determination of sulphur in organic horizons of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 801-805.
- PEVERILL K.I., BRINER G.P. et DOUGLAS L.A., 1975. – Changes in extractable sulphur and potassium levels in soil due to oven drying and storage. *Austr. J. Soil Res.*, 13, 69-75.
- PHILIPS I.R., BLACK A.S. et CAMERON K.C., 1986. – Effects of drying on the ion exchange capacity and adsorption properties of some New Zealand Soils. *Comm. Soil Sci. Plant anal.*, 17, 1243-1256.
- RAVEH A. et AVNIMELECH Y., 1978. – The effect of drying on the colloidal properties and stability of humic compounds. *Plant and Soils*, 50, 545-552.
- SCHALSCHA E.B., GONZALEZ C., VEGARA I., GALINDO G. et SCHATZ A., 1965. – Effect of drying on volcanic ash soils in Chile. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 481-482.
- SEARLE P.L. et SPARLING G.P., 1987. – The effect of air drying and storage conditions on the amounts of sulphate and phosphate extracted from a range of New Zealand top soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 18, 725-734.
- WARDEN R.T., 1991. – Manganese extracted from different chemical fractions of bulk and rhizosphere soil as affected by method of sample preparation. *Commun. Soil Sci. Pl. Anal.*, 22, 169-176.

Séchage micro-onde

- BEARY E.S., 1988. – Comparison of microwave drying and conventional drying techniques for reference materials. *Anal. Chem.* 60, 742-746.
- GEE G.W. et DODSON M.E., 1981. – Soil water content by microwave drying, a routine procedure. *Soil. Sci. Am. J.* 5, 1234-1237.
- HANKIN L. et SAWHNEY B.L., 1978. – Soil moisture determination using microwave radiation. *Soil Science* 126, 313-315.
- GAUTHEYROU J. et GAUTHEYROU M., 1987. – Le point sur le séchage micro-onde. ORS-TOM. *Courrier des laboratoires*. Mars N°1, 1-21.
- MILLER R.J., SMITH R.B. et BIGGAR J.W., 1974. – Soil water content microwave oven method. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38, 535-537.
- MOODY J.R. et BEARY E.S., 1987. – Standard Association of Australia 1986. Determination of the moisture content of a soil : microwave-oven drying method. A.S. 1289. B1.4.

Autre méthode de séchage

BARTHAKUM N.N. et TOMAR J.S., 1988. – A novel technic for drying soil samples. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 19, 1871-1886.

Réduction des agrégats pour l'analyse du sol

ODEN S., 1925. – The size distribution of particles in soils and the experimental methods of obtaining them. *Soil Sci.* 19, 1-36.

Premier Congrès de l'Association Internationale de la Science du Sol (Rothamsted) Commission I, 1926.

1st Int. Congr. Soil Sci. (Washington) 1928 : The study of soil mechanics and physics. In *Proc. 1st Int. Congr. Soil Sci. (Washington) Part II*, 359-404.

Rapport NOVAK, 1930. – Finesse de tamisage 2 mm des échantillons de sol en vue de l'analyse. *C.R. Association Inter Science du Sol.* 5, 15.

TANNER C.W. et BOURGET J.J. - 1952 – Particle shape discrimination of round and square holed sieves. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 16, 88.

MANDELBROT B.B., 1983. – *The fractal geometry of Nature*. Freeman W.H. Co (N.Y.).

RALPH B., 1984. – Application of image analysis to the measurement of particle size and shape. *Anal. Proc.* 21, 506-508.

LEBRET P. et LEVANT M., 1985. – Étude du raccord entre les techniques classiques de granulométrie et modernes de microgranulométrie. *Bull. Centre Géomorphologie de Caen. C.N.R.S.*, 30, 7-22.

YOUNG I.M. et CRAWFORD J.W., 1991. – The fractal structure of soil aggregates : its measurement and interpretation. *J. of Soil Sci.* 42, 187-192.

RIEU M. et SPOSITO G., 1991. – Relation pression capillaire-teneur en eau dans les milieux poreux fragmentés et identification du caractère fractal de la structure des sols. *C.R. Acad. Sci. Paris T.* 312 Série II, 1483-1489.

Tamisage

AFNOR X 11.501, 1938. – Passoire à trous ronds 2 mm NF 33, – Tamis à mailles carrées 2 mm NF. module 34.

NF X 11-501, 1970. – Tamis et tamisage – Dimensions nominales des ouvertures.

NF X 11-504, 1970. – Exigences techniques et vérification.

NF X 11-507, 1970. – Analyse granulométrique – Tamisage et contrôle.

NF X 18-304, 1970. – Granulométrie des agrégats.

KENNEDY S.K., MELOY T.P. et DURNEY T.E., 1985. – Sieve data – Size and shape information. *J. Sedimental. Petrol.* 55, 356-360.

ISO. 565 – 1972. – Tamis de contrôle.

METZ R., 1985. – The importance of maintaining horizontal sieve screens when using a Ro-Tap. *Sedimentology* 32, 613-614.

Broyeur tamiseur à rouleaux

CHEPIL W. et BISAL F., 1943. – A rotary sieve method for determining the size distribution of soil clods. *Soil Sci.* 56, 95-100.

CHEPL W.S., 1952. – Improved rotary sieve for measuring state and stability of dry soil structure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 16, 113-117.

Effet du broyage

SOLTANPOUR P.N., KHAN A. et SCHWAB A.P., 1979. – Effect of grinding variables on the NH_4OCO_3 – DTPA soil values for Fe, Zn, Mn, Cu, P and K. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 10, 903-909.

Échantillonnage

BAIULESCU G., DUMITRESCU P. et ZUGRAVESCU P., 1991. – *Sampling*. Lavoisier, n° 312314, 184 pages.

CASTANHO N., 1987. – Methods of soil sampling. In *Comments on modern biology* Part B. (1) 3 – 4 : 221 – 227.

CLINE M.G., 1944. – Principles of soil sampling. *Soil Sci.*, 58, 275-288.

Commissariat à l'Énergie Atomique, 1986. – *Statistique appliquée à l'exploitation des mesures*, 2^e éd. Masson, 569 p.

ETCHEVERS J.D., 1987. – *Chemical Soil Analysis – The reasons for their drawbacks*. Labex Work shop- ISRIC.

GY P., 1988. – *Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation. Ensemble cohérent de théories*. Masson, 624 p.

LACROIX Y., 1962. – *Analyse chimique. Interprétation des résultats par le calcul statistique*. Masson, 68 p.

PELLETIER J.P., 1971. – *Techniques numériques appliquées au calcul scientifique*. Masson, 366 p.

RUELLE P., BEN SALAH D. et VAUCLIN M., 1970. – Méthodologie d'analyse de la variabilité spatiale d'une parcelle agronomique – Application à l'échantillonnage. *Agronomie* 6, 529-539.

WALKER W.M., SIEMENS J.C. et PECK T.R., 1970. – Effect of tillage treatments upon soil test for soil acidity, soil phosphorus and soil potassium at three sites. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 367-375.

Matériels de broyage et tamisage

1. Broyeurs	70
1.1. Choix des broyeurs	70
1.2. Mortiers manuels	73
1.3. Principaux types de broyeurs mécaniques	74
2. Tamis et passoires	80
2.1. Remarques concernant les matériels de tamisage	80
2.2. Tableaux de correspondance des principales normes françaises et étrangères	81

1. Broyeurs

1.1. Choix des broyeurs

Les opérations de broyage des sols, des roches et des végétaux, ne peuvent être effectuées que dans des broyeurs adaptés à la nature des échantillons dont la consistance et la dureté sont très variables :

- les échantillons de roches sont en général cassants et seront convenablement préparés par pression, écrasement ou percussion ;
- les échantillons riches en argiles, en minéraux tendres ou les substances amorphes, sont souvent collants et nécessiteront un broyage par masselotte oscillante en évitant les billes qui entraînent des pertes importantes, la récupération de l'échantillon étant alors très difficile ;
- les échantillons fibreux (litières, débris végétaux...) seront préparés dans des broyeurs à cisaillement ou à couteaux ;
- les gommages fossiles et les débris végétaux souples pourront être broyés rapidement grâce à des additifs cryogéniques volatils (azote liquide, neige carbonique) dans des tubes à percussion étanches.

La dureté (tableaux 3 et 4) et la nature chimique des échantillons conditionnent à leur tour le choix des éléments de broyage pour éviter une contamination significative (tableau 1). Il est nécessaire de connaître l'importance et la nature de ces contaminations tout au long de la ligne de broyage (récipients de stockage, broyeur, tamis, échantillonneur, etc.). On pourra donc être amené, selon les éléments à doser, à effectuer des broyages différenciés de plusieurs sous-échantillons.

En général, les matériaux durs pourront être préparés dans des garnitures en agate, en aciers divers, en carbures frittés ou oxydes avec chaque fois une contamination spécifique (pour éviter des contaminations croisées, on utilisera tout au long de la préparation, le même type de garniture).

La porcelaine dure, peu coûteuse, ne sera pas employée s'il s'agit de doser des éléments en traces.

L'agate peut être considérée actuellement comme le matériau le moins polluant en pratique, sa pureté en Si pouvant atteindre 99,9 % (tableau 2).

La taille des échantillons devra aussi être prise en compte.

Les roches, les cailloux, les mottes devront être préalablement réduits mécaniquement à un diamètre compatible avec les éléments de broyage (par écrasement – pression ou percussion).

Le volume des échantillons conditionne le type de broyeur qui peut être construit pour traiter des macro-échantillons dépassant le kilogramme ou au contraire, être adapté aux micro-échantillons (grammes ou fractions de gramme).

Les domaines d'applications spécifiques conduisent à choisir :

- des systèmes à alimentation discontinue permettant le broyage en milieu étanche avec éventuellement des additifs liquides ou solides, sous atmosphère ou température contrôlés ;
- des systèmes continus « ouverts » plus rapides et adaptés aux volumes d'échantillons importants, mais pouvant provoquer des pertes ou des contaminations.

Tableau 1. Matériaux utilisés pour les outils de broyage

Propriété	Produits frittés ou céramiques*						ACIER		
	Agate	Porcelaine dure	Carbure de			Oxyde de zirconium	Acier chromé	Inox 18/8	au manganèse
			Bore	Tungstène	Corindon fritté				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composition chimique	SiO ₂ 99,91 %	SiO ₂ Al ₂ O ₃ K ₂ O	Bore carbone	Tungstène carbone cobalt	Al ₂ O ₃ 99,72 %	ZrO ₂ 97 %	Fe-Cr-C	Fe-Ni-Cr	Fe-Mn-C
Densité	2,6	2,46	2,51	14,75	3,9	5,75	7,85	7,85	7,85
Dureté MOHS	6,5-7,0	8,0	9,5	8,5	9,0	8,5	5,5-6,0	5,0-5,5	5,5-6,0
Résistance aux chocs	faible	faible	moyenne	moyenne	faible	moyenne	forte	forte	très forte
Résistance abrasion	assez forte	faible	élevée	élevée	moyenne	assez forte	moyenne	moyenne	assez faible
Structure (effet cristallin)	crypto-cristalline	cristalline	cristalline	cristalline	cristalline	cristalline			
Résistance chimique	attaque HF NaOH			attaque HCl et HNO ₃					
Pollution	très faible (Si, Al, N, K, Mn, Ca, Mg)	Si, Al, K	B, C, Si, Fe	W, C, Co	Al, Si	Zr, Mg, Ca, Fe	Fe, C, Si, S, Mn, Cr, V	Fe, C, Si, Mn, Cr, Ni	Fe, Mn, C, Si, P, S, Ti
Utilisation spécifique	DRX Éléments tra- ces I.R. Fluor. X	tester pour DRX et éléments en traces				inutilisable pour éléments traces			
		faible prix agronomie				bauxite			

* Le frittage est réalisé par agglomération des matériaux amenés à une granulométrie très fine (1 µm), permettant d'approcher la densité maximale et une porosité presque nulle. On opère ensuite un moulage sous très haute pression, puis une cuisson. Dans certains cas, on ajoute un liant organique et on injecte à 1 500 bars dans un moule. Après démoulage, on élimine le liant par recuisson lente. Les mortiers et pilons sont ensuite usinés et rectifiés.

Tableau 2. Composition de l'agate premier choix en %

SiO ₂	99,91
Al ₂ O ₃	0,02
Na ₂ O	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01
K ₂ O	0,01
MnO	0,01
CaO	0,01
MgO	0,01
densité	2,6
dureté MOHS	6,5-7

Tableau 3. Échelles de dureté de divers minéraux

Minéraux réf.	MOHS	Vickers	Knoop ancienne	Knoop modifiée	MOHS modifiée		
Talc	1	2,4			1	Talc	3MgO,4SiO ₂ , H ₂ O
Gypse	2	36	32	32	2	Gypse	CaSO ₄ , 2H ₂ O
Spath	3	110	135	135	3	Calcite	CaCO ₃
Fluorite	4	190	163	163	4	Fluorite	CaF ₂
Apatite	5	540	430	430	5	Apatite	CaF ₂ , 3Ca ₃ (PO ₄) ₂
Feldspath	6	800	560	560	6	Ortho-clase	K ₂ O, Al ₂ O ₃ . 6SiO ₂
Quartz	7	1 120	820	-	7	Silice vitreuse	SiO ₂
Topaze	8	1 430	1 340	820	8	Quartz - Stallite	SiO ₂
Corindon	9	2 000		1 340	9	Topaze	(AlF) ₂ SiO ₄
Diamant	10	10 000	7 000	1 360	10	Grenat	Al ₂ O ₃ , 3FeO, 3SiO ₂
				(1 860)	11	Zircone fondue	ZrO ₂
				2 100	12	Alumine fondue	Al ₂ O ₃
				2 480	13	Carbure silicium	SiC
				2 750	14.	Carbure Bore	B ₄ C
				7 000	15	Diamant	C

On pourra aussi prendre en compte, lorsque cela est possible, la longueur du cycle de broyage, la facilité et la rapidité du nettoyage (certains matériels demandant des temps de décontamination bien supérieurs aux phases de broyage), le coût et la longévité des éléments de broyage et des éléments de confort (bruit, vibrations...).

Tableau 4. Dureté de divers matériaux

Dureté MOHS	Matériaux divers
très dur cassant 6,5-8,5	Basalte, diabase, granit, magnésite, porphyre, quartz, rutile, silimanite, corindon...
dur 4,5-6,5	cendre, minerai de plomb, sulfure de cuivre, chromate de fer, sidérite, feldspath, hématite, calcite, magnétite, ferromanganèse, marbre, minerais divers...
mi-dur 2,5-4,5	bauxite, pierre ponce, hématite brune, chamotte, dolomie, feldspath, gneiss, spath calcaire, magnésite, baryte
tendre 1,5-2,5	pierre ponce, hématite brune, gypse, mica, graphite, lignite, sels potassiques, sel gemme, talc
fibreux	cellulose, tourbes, plantes

1.2. Mortiers manuels

Les mortiers (Fig. 1, tableau 5) seront souvent choisis pour préparer les échantillons de faibles volumes dont le broyage peut être adapté à certains travaux. On parlera alors de réduction plutôt que de broyage si on désire ménager une phase au cours des opérations.

Les mortiers de forme basse se prêtent bien au broyage par pression et rotation du pilon sur l'échantillon. Cependant, pour un diamètre donné, leur contenance est plus faible que les mortiers de forme haute. Les risques de pertes par projection et par contamination externe sont élevés.

Les mortiers d'Abich, en acier, permettent de concasser rapidement des petits fragments de roche par éclatement. La contamination résiduelle est faible à ce niveau et permet le passage dans un broyeur d'un autre type où le broyage sera mené jusqu'à la granulométrie désirée. Pour des échantillons plus importants, on utilisera éventuellement un mortier en fonte.

Les broyeurs avec plateau et rouleau en bois dur permettent un écrasement progressif et ménagé des échantillons de sol de volume relativement important.

La contamination par le « bois de fer », très dur et non fibreux, est négligeable et non significative.

Ces broyeurs manuels sont les mieux adaptés à la réduction des échantillons à 2 mm et supérieurs aux mortiers forme haute qui utilisent un pilon qui broie plus facilement les roches fragiles, concrétions ou nodules...

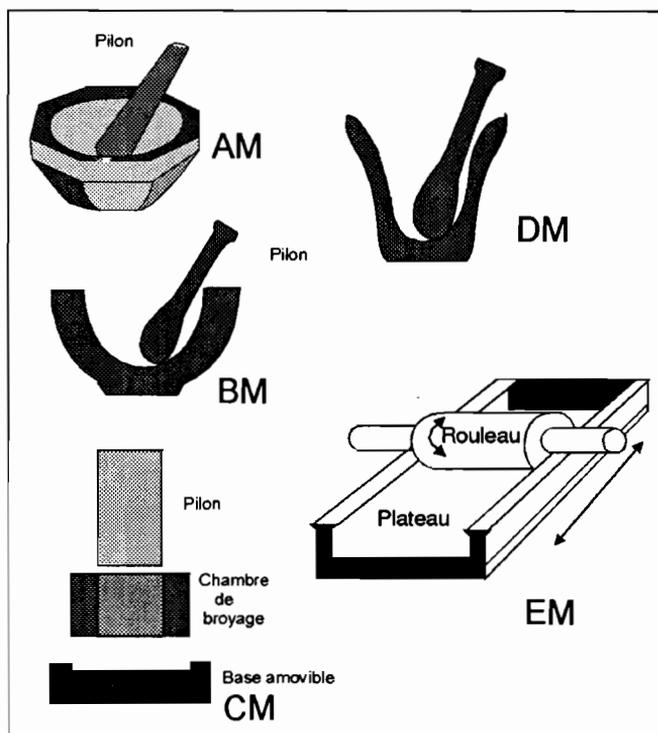


Fig. 1. — Mortiers manuels. Les symboles correspondent à ceux du tableau 5 :
 AM = mortier d'agate,
 BM = mortier de porcelaine dure,
 CM = mortier Abich,
 DM = mortier de fonte,
 EM = mortier à rouleau de bois dur.

1.3. Principaux types de broyeurs mécaniques

Les broyeurs mécaniques (Fig. 2 et 3, tableau 6) sont indispensables pour la préparation de routine des échantillons de sol dès que leur volume et leur nombre sont importants.

Ils s'avèrent très efficaces lorsque le broyage est non différencié et doit amener à une isogranulométrie finale dont la limite est choisie (système à tamis).

Leur sélection tiendra compte des critères retenus en 1.1, la rapidité de nettoyage et de décontamination devenant ici un atout majeur.

Les broyeurs en milieu fermé mettent à l'abri des contaminations externes et des pertes. La récupération sera voisine de 100 % sauf si on utilise des billes dont le nettoyage est toujours difficile. Les broyeurs à disque oscillant seront les plus faciles à nettoyer car les surfaces du disque ou de la masselotte sont planes ou peu bombées.

Tableau 5. Types de mortiers manuels

Symbole Planche 1	Type broyeur	Principe de broyage (milieu)	Nature des outils de broyage		Granulométrie		
			disponible ou utilisable	non réalisable	taille admissible	taille finale	
AM	mortier forme basse	écrasement (percussion ménagée)	1-3-5*	–	réduction broyage sol 2 mm	sol 1 µm	3 à 5 mL (nettoyage rapide) dia- mètres 30 à 200 mm (9 à 600 mL)
BM	mortier	écrasement	2-10*	–	réduction sol 2 mm	sol 2 mm 1 mm 0,5 mm 0,2 mm	diamètre 75 à 300 mm (nettoyage rapide)
CM A – pilon B – chambre de broyage C – base amovible	mortier Abich	percussion éclatement pression	9*	1-2-3-4- 5-6-12*	20 mm environ	Variable (éclatement des roches)	diamètre maximum 30 mm (net- toyage rapide) (petits échantillons)
DM	mortier	percussion	11*	1-2-3- 4-5-12*	20 à 50 mm environ	éclatement des roches	diamètre 155 mm (nettoyage rapide) 2 000 mL
EM	plateau	écrasement ménagé	bois dur non veiné 12*	–	réduction sol 2 mm (ménagée) Mottes	2 mm	100 à 500 g nettoyage rapide

*1 – agate

2 – porcelaine dure

3 – carbure de bore

4 – carbure de W

5 – corindon

6 – oxyde de Zr

7 – acier de Cr

8 – acier inox 18/8

9 – acier au Mn

10 – verre Pyrex

11 – fonte tournée

12 – « bois de fer » de Guyane d = 1,35 (*Guaicacum, Ixora ou Krugiodendron ferreum*)

Tableau 6. Types et caractéristiques des broyeurs mécaniques utilisables pour l'analyse des sols, roches, produits végétaux (les lettres identifiant le type correspondent aux figures 2 et 3; les chiffres identifiant la nature de l'outil de broyage sont ceux du tableau 5).

	Type de broyeur	Principe de broyage (milieu)	Nature de l'outil de broyage		Granulométrie		Quantité admissible minimale et nature des échantillons		
			Disponible ou utilisable	non réalisable	admissible (mm)	finale (limite) * suivant tamis			
Milieux ouverts (Alimentation continue)	Végetaux litières	broyeurs à couteaux A	coupe cisaillement (broyage à sec ou humide)	7-8	1-2-3-4-5-6°	5	0,2 mm isogranulaire ou mixer	kg à gramme végétaux secs ou humides, litières racines	
	Concassage roches	concasseur à mâchoires B	écrasement (broyage sec carter anti-poussière)	9-8-4	1-2-3-5-6	60	1 mm	> 1 kg (nettoyage long) produits cassants, roche, calcaire, minerais, silicate...	
	B R O Y A G E N O N D I F F E R E N C I É	broyeurs à fleaux C	percussion cisaillement (broyage à sec, carter anti-poussières)	7-8	1-2-3-4-5-6	20	*	0,1 mm isogranulaire	> 1 kg (nettoyage long) dureté MOHS < 6,0 Produits cassants, fibreux, sols sans roches
		broyeurs rotatifs à percussion D	cisaillement percussion (broyage à sec, carter anti-poussières)	8-7	1-2-3-4-5-6	15 (suivant dureté)	*	0,1 mm isogranulaire	< 1 kg (nettoyage long) dureté MOHS < 4,0 Produits cassants, sols, tourbes... utilisable avec carboglace
		broyeurs à disques E	cisaillement Pression (broyage à sec, carter anti-poussières)	7-8	1-2-3-4-5-6	20		2 à 0,2 mm	kg (nettoyage long) sols sans roches
		broyeurs centrifuges à rotor denté ou à broches F	percussion effet d'impact cisailant (broyage à sec, carter anti-poussières)	7-8	1-2-3-4-5-6	10	*	0,1 mm isogranulaire	kg (nettoyage difficile) dureté MOHS < 5,0 Produits cassants, fibreux, sols, tourbes...
		Broyage ménagé 2 mm	broyeurs à masselottes rétractable G	percussion ménagée (broyage à sec, carter anti-poussières)	7-8-9	1-2-3-4-5-6	10	*	2,0 mm isogranulaire
Milieux fermés	Broyage ménagé 2 mm	broyeurs à rouleaux H	pression, écrasement ménagé (broyage à sec, carter anti-poussières)	7-8-9	1-2-3-4-6	10	*	2 mm isogranulaire	300 à 500 g (nettoyage long pour vertisols très argileux) Sols peu argileux non andic

Tableau 6 (suite)

(Alimentation discontinue)	broyage fins divers	broyeur à mortier I	écrasement pression à sec ou humide (carter anti-poussières)	1-2-3-4- 5-6-7-8	–	5 mm	1 µm	0,5 à 50 mL 50 à 500 mL nettoyage assez rapide sols, sables...
		broyeur centrifuge à boulets* J	écrasement à sec ou humide (carter étanche)	1-2-3-4- 5-6-7-8	–	< 8 mm	1 µm	50 à 100 mL sols, sables... récupération argile difficile sur les billes
		broyeurs planétaires K à billes*	écrasement friction per- cussion à sec ou humide (carter étanche)	1-2-3-4- 5-6-7-8	–	< 8 mm	< 1 µm	30 à 300 mL nettoyages laborieux sols, sables... récupération argile difficile
		vibro- broyeur horizontal L	écrasement percussion (carter étanche)	1-2-3-4-5- 6-7-8-9 Téflon	–	4 mm	< 1 µm	1,5 à 5 mL broyage ou mélange minéralo- gie, pastille KBr (cryogénie possible)
		broyeur à billes à percussion vertical M	percussion sec ou humide (carter étanche)	8-9	1-2-3- 4-5-6	4 mm	< 1 µm	bols 65 à 150 mL nettoyage long sols sables récupération argile difficile
		broyeur électro- magnétique oscillant à bille N	percussion écrasement humide ou sec (carter étanche)	1-2-3-4- 5-6-7-8	–	< 5 mm	< 1 µm	0,1 à 10 mL nettoyage assez rapide sols, sables
		broyeur à disque et anneaux oscillants O	friction écrasement chocs humide ou sec (carter étanche)	1-2-3-4- 5-6-7-8	–	4 mm	< 1 µm	50 à 250 mL nettoyage assez rapide avec disque (sols – sables)

* pour broyage : grosses billes peu nombreuses
pour mélange : petites billes (6 à 8 environ)

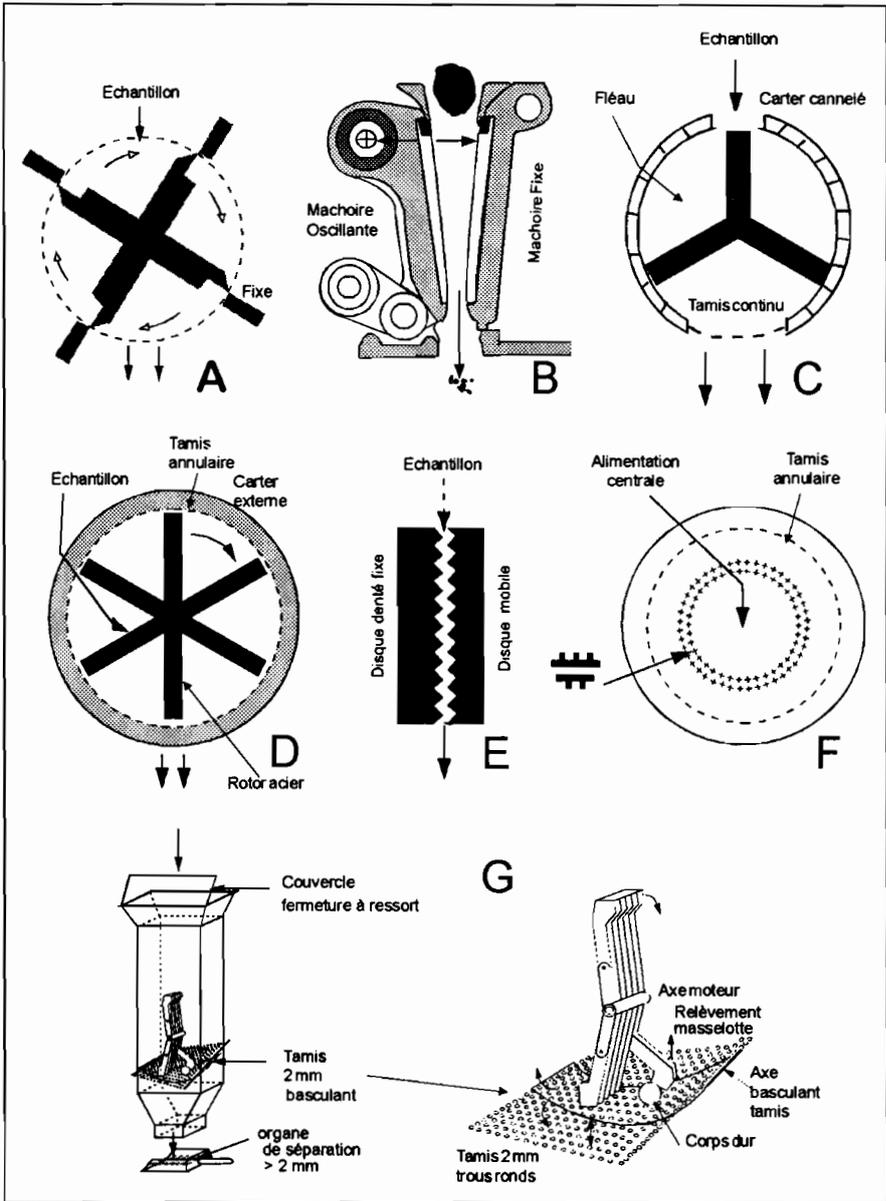


Fig. 2. — Types de broyeurs (milieu ouvert); les lettres d'identification correspondent au tableau 6 :

- (A) broyeur à couteaux,
- (B) concasseur à mâchoires,
- (C) broyeurs à fléaux,
- (D) broyeur rotatif à percussion (alimentation centrale – vue de dessus),
- (E) broyeur à disques,
- (F) broyeur centrifuge à rotor denté ou à broches (vue de dessus),
- (G) broyeur à masselottes rétractables.

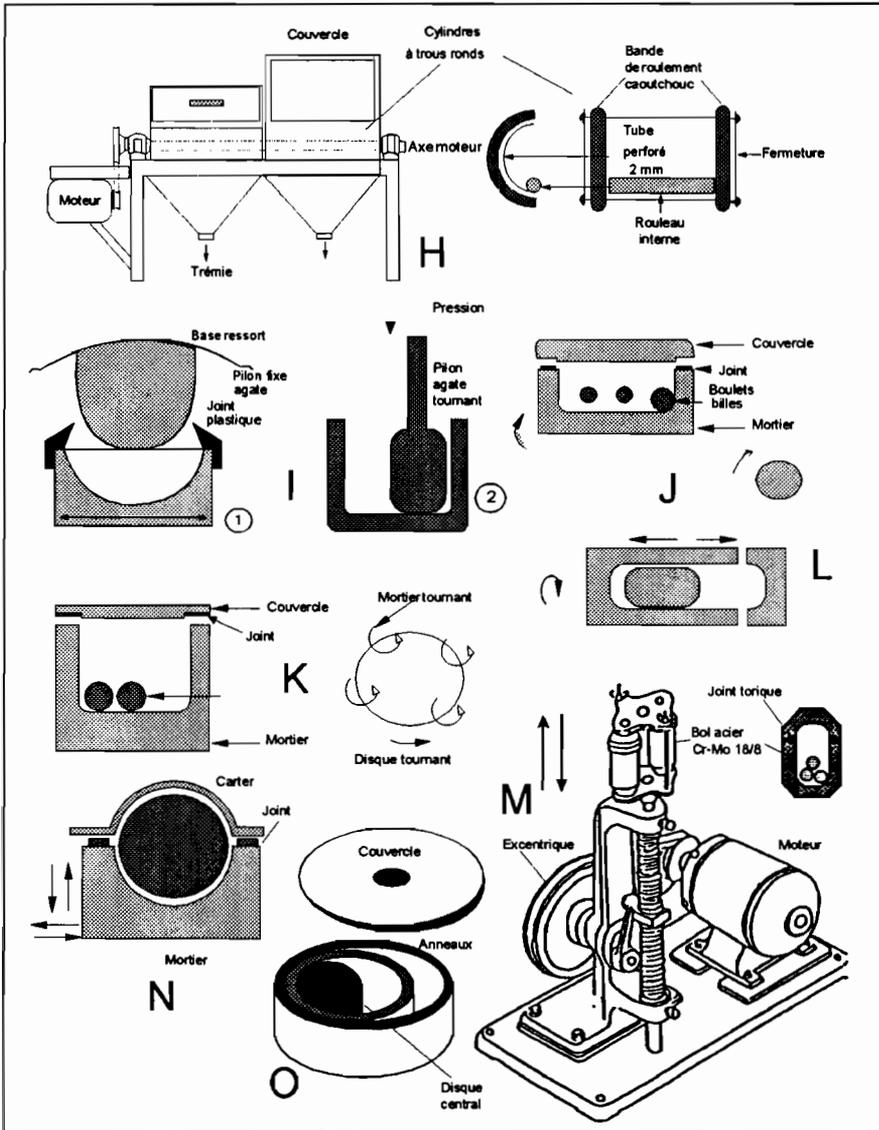


Fig. 3. — Types de broyeurs (milieu fermé); les lettres d'identification correspondent au tableau 6 :

- (H) broyeur à rouleau,
- (I) broyeurs à mortier en agate :
1 – mortier tournant, pilon fixe,
2 – mortier et pilon tournant, rotation inverse excentrée,
- (J) broyeur centrifuge à boulets,
- (K) mortier planétaire à billes,
- (L) vibro-broyeur horizontal avec rotation,
- (M) broyeur vertical à percussion à billes d'acier,
- (N) broyeur électromagnétique oscillant à billes,
- (O) broyeur à disque et anneaux oscillants.

2. Tamis et passoires

2.1. Remarques concernant les matériels de tamisage

Les tamis et passoires sont réalisés avec différents matériaux. Pour limiter la contamination, on utilisera des tamis en acier inoxydable 18/8 dont la pollution est négligeable dans des conditions normales d'utilisation.

Dans certains cas, on pourra avoir recours à des corps en bois et des organes de séparation en Nylon ; on ne peut tamiser manuellement à sec en dessous de 50 μm .

Les tamiseurs mécaniques à mouvement giratoire/secoueur ou électromagnétique pour tamis de 100 à 400 mm de diamètre permettent de travailler sur colonne de manière plus régulière jusqu'à 60 μm environ. Le tamisage à sec s'adapte mieux aux milieux peu structurés (Fig. 4).

L'utilisation en milieu liquide est possible avec ces tamiseurs mécaniques, avec une tête spéciale d'injection et des anneaux intermédiaires d'étanchéité (Fig. 5). Les échantillons très collants ou chargés électrostatiquement passent alors sans problème avec pour corollaire d'autres contraintes comme celle de la flottaison des matières organiques légères ou des ponces à porosité fermée, l'élimination de substances endogènes solubles.

Des tamis spéciaux électroformés, en nickel pur, peuvent être utilisés avec des granulométries de 15, 10 et même 5 μm en milieu sec ou humide. L'agitation se fait dans un champ d'ultrasons de fréquence 20 à 50 kHz. Les vibrations de faible amplitude évitent le colmatage des filtres. Les colonnes étant étanches, il n'y a aucune perte de particules fines.

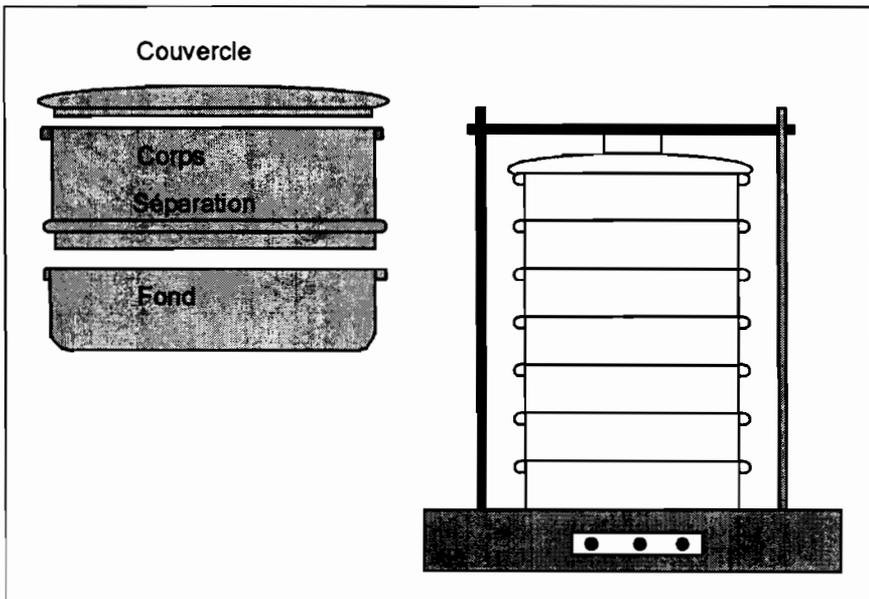


Fig. 4. — Tamis et tamiseur mécanique à sec.

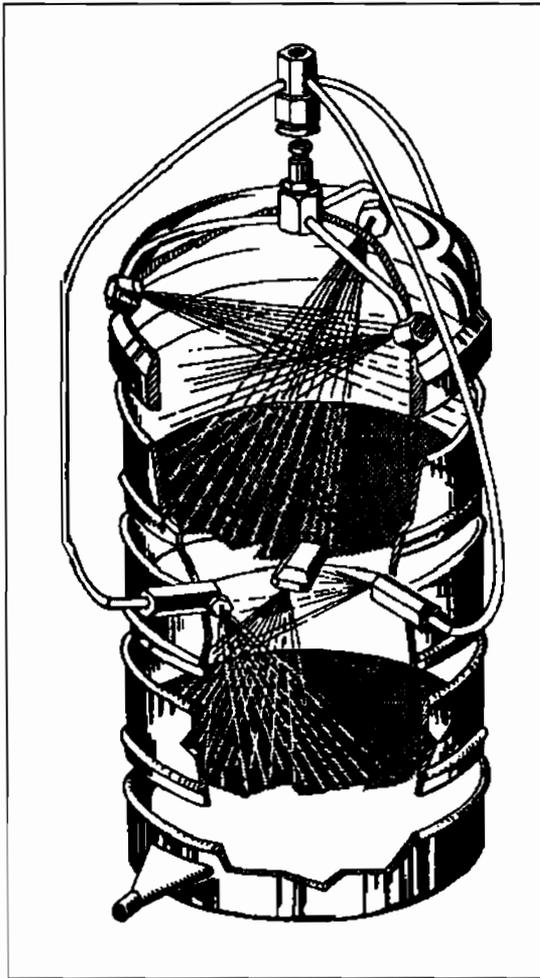


Fig. 5. — Tamiseur humide (Fritsch).

Ce type de matériel est utilisé pour la séparation des limons grossiers ou pour tester l'homogénéité de broyages secondaires.

La dimension des particules est ramenée, par simplification, à la sphère équivalente, qui se mesure par une seule dimension : le diamètre. L'utilisation d'un tamis à mailles carrées fait intervenir 2 dimensions : celle des 2 faces parallèles et la diagonale. L'utilisation pour les produits fibreux (litières organiques...), de mailles rectangulaires, fait intervenir 3 dimensions, 2 côtés du rectangle et la diagonale

2.2. Tableaux de correspondance des principales normes françaises et étrangères

Tableau 7. Principales normes des tamis

ISO	FRANCE		ÉTATS-UNIS				ALLEMAGNE	ANGLETERRE
International Standard Organisation	AFNOR Association Française de Normalisation		American Society for Testing and Materials		The W.S. TYLER Cleveland 14 OHIO		Deutsche Norman	British standards Institution
ISO-R-565 1967	NF-X-11-504 Déc. 1970		ASTM-E-11-70 1970		The Tyler Standard screen scale sieves		DIN-4188 1969	BS-410 1969
Ouverture principale microns	Ouverture principale microns		Désignation N°	Ouverture microns	Désignation mesh	Ouverture microns	Ouverture microns	Ouverture microns
		Module						
	20						20	
	25						25	
	32						32	
	40	17	400	38	400	38	40	
45			325	45	325	45		45
	50	18					50	
			270	53	270	53		
63	63	19	230	63	250	63	63	63
			200	75	200	75		
	80	20					80	
90			170	90	170	90		90
	100	21					100	
			140	106	150	106		
125	125	22	120	125	115	125	125	125
			100	150	100	150		
	160	23					160	
180			80	180	80	180		180
	200	24					200	
			70	212	65	212		
250	250	25	60	250	60	250	250	250
			50	300	48	300		
	315	26					315	

Tableau 7 (suite)

355			45	355	42	355		355
	400	27					400	
			40	425	35	425		
500	500	28	35	500	32	500	500	500
			30	600	28	600		
	630	29					630	
710			25	710	24	710		710
	800	30					800	
			20	850	20	850		
mm	mm			mm		mm	mm	mm
1	1	31	18	1	15	1	1	1
			16	1,18	14	1,18		
	1,25	32					1,25	
1,4			14	1,4	12	1,4		1,4
			12	1,7	10	1,7		
	1,6	33					1,6	
2	2	34	10	2	9	2	2	2
			8	2,36	8	2,36		
	2,5	35					2,5	
2,8			7	2,8	7	2,8		2,8
	3,15	36					3,15	
			6	3,35	6	3,35		
4	4	37	5	4	5	4	4	4
			4	4,75	4	4,75		
	5	38					5	
5,0			3,5	5,6	3,5	5,6		5,6
	6,3			6,3			6,3	
				6,7	3	6,7		
8	8			8	2,5	8	8	8
				9,5		9,5		
	10						10	

Tableau 7 (suite)

ISO	FRANCE		ETATS-UNIS			ALLEMAGNE	ANGLETERRE
International Standard Organisation	AFNOR Association Française de Normalisation		American Society for Testing and Materials	The W.S. TYLER Cleveland 14 OHIO		Deutsche Norman	British standards Institution
ISO-R-565 1967	NF-X-11-504 Déc. 1970		ASTM-E-11-70 1970	The Tyler Standard screen scale sieves		DIN-4188 1969	BS-410 1969
Ouverture principale microns	Ouverture principale microns		Désignation N°	Ouverture microns	Désignation mesh	Ouverture microns	Ouverture microns
11,2				11,2		11,2	11,2
	12,5			12,5		12,5	
				13,2		13,2	
16	16			16		16	16
				19		19	
	20					20	
22,4				22,4		22,4	
	25			25		25	
				26,5		26,5	
31,5	31,5			31,5		31,5	
				37,5			
	40					40	
45				45			
	50			50		50	
				53			
63	63			63		63	
				75			
	80					80	
90				90			
	100			100		100	
				106			
125	125			125		125	

Tableau 8. Principales normes des passoires

Tôles perforées acier doux épaisseurs 5/10-Ø1 à 1,6 8/10-Ø2 à 6,3 10/10-Ø8 à 12,5 15/10-Ø16 à 40 25/10-Ø50 à 125	PRINCIPALES NORMES			
	ISO	FRANCE	ÉTATS-UNIS	
	International Standards Organisation	AFNOR Association Française de Normalisation	American Society for Testing and Materials	
	ISO-R-566 1967	NFX11-504 Déc. 1970	ASTM-E-323 1970	
Trous ronds	Trous ronds	Trous ronds	Trous ronds	
Ouverture mm	Ouverture principale mm	Ouverture principale mm	Ouverture mm	Désignation inches
1	1	1	1	0,039
			1,18	0,045
1,25		1,25		
	1,4		1,4	0,055
1,6		1,6		
			1,7	0,066
2	1	2	2	0,078
			2,36	3/32
2,5		2,5		
	2,8		2,8	7/64
3,15		3,15		
			3,35	0,127
4	4	4	4	5/32
			4,75	3/16
5		5		
	5,6		5,6	1/32
6,3		6,3	6,3	1/4
			6,7	17/64
8	8	8	8	5/16
			9,5	3/8
10		10		

Tableau 8 (suite)

Tôles perforées acier doux épaisseurs 5/10-Ø1 à 1,6 8/10-Ø2 à 6,3 10/10-Ø8 à 12,5 15/10-Ø16 à 40 25/10-Ø50 à 125	PRINCIPALES NORMES			
	ISO	FRANCE	ÉTATS-UNIS	
	International Standards Organisation	AFNOR Association Française de Normalisation	American Society for Testing and Materials	
	ISO-R-566 1967	NFX11-504 Déc. 1970	ASTM-E-323 1970	
Trous ronds	Trous ronds	Trous ronds	Trous ronds	
Ouverture mm	Ouverture principale mm	Ouverture principale mm	Ouverture mm	Désignation inches
	11,2		11,2	1/16
12,5		12,5	12,5	1/2
			13,2	17/32
16		16	16	5/8
			19	3/4
20		20		
	22,4		22,4	1/8
25		25	25	1
			26,5	1 1/16
31,5	31,5	31,5	31,5	1 1/4
			37,5	1 1/2
40		40		
	45		45	1 1/2
50		50	50	2
			53	2 1/8
63	63	63	63	2 1/2
			75	3
80		80		
	90		90	3 1/2
100		100	100	4
			106	4 1/4
125	125	125	125	5
150			132	6
200			203	8

Premiers tests qualitatifs au laboratoire

1. Introduction	88
2. Anions, cations et tests divers	88
2.1. Matériels	88
2.2. Produits	88
2.3. Réactions en milieu acide.....	89
2.4. Réactions diverses et mesures instrumentales rapides	91
3. Tests qualitatifs et choix des méthodes pour l'analyse du sol	92
Si le test CO_3^{--} et le test Ca^{++} sont positifs	92
Si les tests Cl^- et SO_4^{--} sont positifs.....	92
Si les tests CO_3^{--} sont positifs (mais Ca^{++} négatifs ou faibles)	93
Selon les valeurs du pH eau – KCl	93
Si le test NaF est positif	93
Selon valeur pH NaF	93
Si le test Mn est positif	93
Si le test S est positif	93

1. Introduction

Les tests qualitatifs rapides sont souvent réalisés sur le terrain au cours de la phase de prospection (Cf. chapitre 1.2), car ils peuvent amener à modifier la stratégie de terrain et à effectuer des prélèvements complémentaires spécifiques.

En ce qui concerne le laboratoire, une bonne connaissance des échantillons est nécessaire, surtout si les fiches de renseignements sont incomplètes, pour choisir les méthodes les mieux adaptées et compatibles avec la nature des sols. Des tests sont effectués, dès l'arrivée au laboratoire, sur échantillons bruts avant préparation, afin d'éviter toute modification irréversible. Ils doivent être simples à réaliser, spécifiques ou sélectifs, d'une sensibilité suffisante pour détecter les éléments qui peuvent perturber les dosages en raison de leur concentration relative. Un excès de sensibilité n'est pas toujours un avantage dans les milieux complexes que représentent les sols.

Il est préférable de choisir des réactions susceptibles de se développer dans de larges limites de pH, produisant un dégagement gazeux, une coloration nettement perceptible ou un précipité abondant d'un sel insoluble. Ces réactions doivent pouvoir être mises en jeu dans un faible volume de réactif et une faible quantité de sol, sans séparation de phases si ce n'est une décanation rapide.

Elles se font à la goutte dans des tubes à essais, sur une plaque à touche en porcelaine blanche ou sur papier filtre.

2. Anions, cations et tests divers

2.1. Matériels

- tube à essai de 10 mL;
- pipette bâton de 5 mL, graduée en mL;
- plaque à touche en porcelaine blanche;
- barboteur en verre.

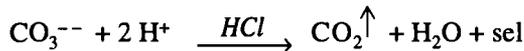
2.2. Produits

- acide acétique concentré;
- acide chlorhydrique concentré dilué environ 10 fois (environ 1 mol (HCl) L⁻¹);
- acide sulfurique (environ 4 mol (1/2 H₂SO₄) L⁻¹);
- acide nitrique (environ 1 mol (HNO₃) L⁻¹);
- eau de chaux;
- chlorure de baryum 10 % dans l'eau;
- chlorure de plomb 1 %;
- oxalate d'ammonium 10 %;
- nitrate d'argent 10 %;
- persulfate d'ammonium cristallisé;
- fluorure de sodium saturé (environ 40 g L⁻¹);
- phtaléine de phénol à 1 % dans de l'éthanol (imprégnation papier filtre de 30 mm de diamètre et séchage).

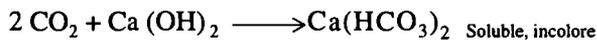
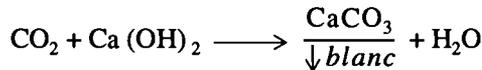
2.3. Réactions en milieu acide

2.3.1. Carbonates (CO_3^{--})

Principe



Le CO_2 produit peut être mis en évidence par les réactions suivantes (eau de chaux dans un barboteur à boules) :



Le CO_2 en barbotant dans l'eau de chaux provoque d'abord la précipitation du carbonate de calcium insoluble (trouble), puis l'excès de CO_2 provoque la formation de bicarbonate de calcium soluble et le trouble disparaît.

Mode opératoire

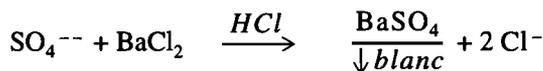
– sur une plaque à touche :

1 pincée de sol + 5 gouttes environ de HCl 1 mol L^{-1}

Le dégagement de bulles indique la présence de carbonates. Noter l'intensité de l'effervescence, la rapidité d'apparition des bulles, la localisation éventuelle des sources d'émission gazeuse (nodules). Si la réaction est très lente, recommencer la réaction en tube à essai sur 0,5 g de sol + 4 mL d'eau + 1 mL d' HCl et chauffer à 70°C pour provoquer le dégagement de CO_2 . La présence de dolomie est alors probable (toujours vérifier s'il n'y a pas d'odeur d'hydrogène sulfuré (présence de S^{--}) lors de l'addition d' HCl).

2.3.2. Sulfates (SO_4^{--})

Principe



Mode opératoire

- 0,5 g sol + 5 mL H_2O + 2 gouttes HCl ,
- agiter, décantier,
- ajouter sur le liquide clair 2 gouttes de BaCl_2 à 10 %,
 - un précipité blanc (ou un louche blanc) indique la présence de sulfate,
 - on peut enchaîner les 2 réactions carbonate et sulfate en une seule opération : addition HCl :

dégagement gazeux : présence de carbonates,

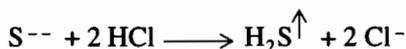
pas de dégagement : pas de carbonate;

décantation, addition de BaCl_2 :

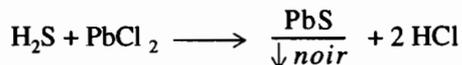
trouble ou précipité : présence de SO_4^- ,

2.3.3. Sulfures (S^{--})

Principe



Dans le barboteur

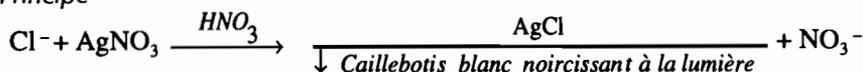


Mode opératoire

- 0,5 g de sol + 1 mL de HCl dilué,
- adapter rapidement le barboteur contenant un sel de plomb soluble,
- le dégagement de H_2S (odeur nauséabonde d'œuf pourri) provoque la précipitation du sulfure de plomb noir insoluble dans le barboteur.

2.3.4. Chlorures (Cl^-)

Principe

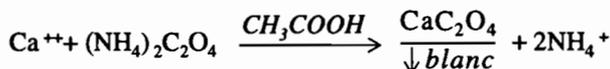


Mode opératoire

- 0,5 g de sol + 2 gouttes HNO_3 dilué + 5 mL H_2O , agiter, décantier,
- sur le liquide clair, ajouter 2 gouttes d' $AgNO_3$ à 10 %,
- la présence de chlorure se signale par l'apparition d'un caillebotis blanc si les chlorures sont abondants, par un louche blanc s'ils présentent une teneur faible.

2.3.5. Calcium (Ca^{++})

Principe

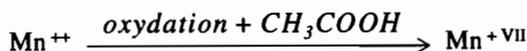


Mode opératoire

- 0,5 g de sol + 1 goutte d'acide acétique + 5 mL H_2O ,
- agiter,
- décantier,
- sur le liquide clair, ajouter 3 gouttes d'oxalate d'ammonium,
- un précipité blanc indique la présence de calcium.

2.3.6. Manganèse (Mn^{++})*Principe*

Oxydation en milieu acide dilué (autre que HCl) pour donner des ions permanganate de coloration violette :



Les chlorures empêchent la réaction de se produire :

*Mode opératoire*

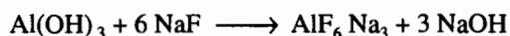
- 0,5 g de sol + 3 gouttes HNO_3 + 5 mL H_2O ,
- agiter,
- décantier,
- sur le liquide clair, ajouter $AgNO_3$ pour précipiter les chlorures éventuellement présents, + une pincée de persulfate d'ammonium, chauffer au bec Bunzen,
- une coloration mauve-violette apparaît (le caillebotis blanc du chlorure d'argent précipité ne gêne pas).

2.4. Réactions diverses et mesures instrumentales rapides

2.4.1. Allophane

Principe

Test d'élévation du pH lors d'ajout de NaF sur les sols à allophane (Cf. chapitre 1.2, « tests de terrain »).

*Mode opératoire*

Une pincée de sol est déposée sur un filtre de 30 mm de diamètre, imprégné de phénolphtaléine + 3 gouttes de NaF saturé (environ 4 %). Le test est positif si le virage au rose de la phénolphtaléine est obtenu en moins de 60 secondes. Dans les sols organiques, le virage est peu visible. Il suffit d'observer le virage éventuel en-dessous du filtre.

N.B. Si le sol est séché air, la mouillabilité est faible et le sol flotte sans s'imprégner. Former une boulette de sol humide avec de l'eau et faire le test sur cette préparation.

2.4.2. Salinité globale

Principe

- mesure conductivité 1/10 ou 1/2,
- mesure par réfractométrie (salinomètre à main),

Mode opératoire

1. – 2 g de sol + 20 mL d'eau,
 - agiter,
 - décanner,
 - mesurer la conductivité sur le liquide clair surnageant.
2. – prélever une goutte de l'extrait ci-dessus et la placer sur le salinomètre.

2.4.3. *pH**Principe*

- mesure du pH eau et KCl sur la même prise

Mode opératoire

- 10 g de sol + 25 mL d'eau,
- agiter,
- laisser reposer 5 mn, mesurer le pH eau,
- ajouter, avec une mesure, environ 1 g de KCl en poudre,
- agiter, laisser reposer 5 minutes,
- mesurer le pH KCl.

2.4.4. *Remarques*

La conductivité rapide 1/10 n'est effectuée que si les tests Cl^- , SO_4^{--} , éventuellement CO_3^{--} (sols à alcalis) sont fortement positifs et si l'analyse des sels solubles n'a pas été demandée, sinon la conductivité sera réalisée lors des analyses.

Les pH eau et KCl seront plus qu'un test. Ils pourront représenter le premier maillon de la chaîne analytique avec un mode opératoire strict. Le pH NaF pourra être réalisé si le test « allophane » est positif.

3. Tests qualitatifs et choix des méthodes pour l'analyse du sol

Si le test CO_3^{--} et le test Ca^{++} sont positifs

- prendre le pH après 10 minutes de contact ou à l'abri de l'air pour éviter la carbonatation;
- doser CaCO_3 total et éventuellement actif;
- le Ca échangeable n'aura pas de signification par la méthode standard : opérer une double percolation différentielle;
- adapter la méthode d'analyse granulométrique;
- choisir la méthode P_2O_5 extractible adaptée;
- prendre garde à la réaction pour toutes les méthodes de minéralisation acide;
- choisir une méthode de capacité d'échange cationique (CEC) adaptée;
- choisir une méthode adaptée pour le dosage du carbone.

Si les tests Cl^- et SO_4^{--} sont positifs

- mesurer la conductivité électrique;
- déterminer les sels solubles et en tenir compte pour la détermination des cations échangeables;

- faire le pH en milieu CaCl_2 ;
- doser le gypse si SO_4^{--} paraît abondant.

Si les tests CO_3^{--} sont positifs (mais Ca^{++} négatifs ou faibles)

- vérifier le pH : si $\text{pH} > 9,0$, processus d'alcalinisation (Na^+ élevé);
- déterminer les sels solubles.

Selon les valeurs du pH eau – KCl

- choisir la méthode P_2O_5 adaptée au milieu acide ou basique;
- méthode d'extraction des cations échangeables;
- méthode d'analyse granulométrique;
- si $\text{pH KCl} < 4,5$, possibilité de la présence de Al^{+++} et H^+ ;
- si $\text{pH} = 7,0$ vérifier le calcaire;
- si $\text{pH} = 8-9$ vérifier Sol Salin – Alcalins.

Si le test NaF est positif

- conserver la moitié de l'échantillon humide;
- envisager des méthodes de dissolution sélective;
- le pH sur le sol dans l'humidité d'origine;
- charges variables « ZPC »;
- méthodes CEC, non tamponnées;
- pas de P_2O_5 extractible en présence de NH_4F ;
- faire rétrogradation et rétention P;
- faire pH NaF à 1 et 2 minutes.

Selon valeur pH NaF

- si $\text{pH} < 9,0$ en 1 minute, peu d'amorphes;
- si $\text{pH} > 9,5$ à $10,4$ en 1 minute, présence allophanes en quantité importante.

Si le test Mn est positif

- détermination Mn facilement réductible;
- destruction trop rapide de l'eau oxygénée pour la granulométrie;
- sols à allophane instables en granulométrie (éliminer avec un aimant les matériaux ferro-manganiques);
- choix d'une méthode pour matières organiques et composés humiques.

Si le test S est positif

- formes du soufre;
- matières organiques;
- milieu réducteur si Fe^{++} présent – Éviter l'oxydation.

Balances analytiques

1. Introduction	96
2. Les différents types de balances analytiques	96
2.1. Balance mécanique à fléau à deux bras égaux	96
2.2. Balance mécanique mono-plateau à substitution	98
2.3. Balances à couple, flexion, torsion	99
2.4. Balance hybride mécanique et électromagnétique	99
2.5. Balances électroniques sans fléau	101
3. Installation des balances	102
4. Caractéristiques fondamentales (vocabulaire)	103

1. Introduction

Les analyses gravimétriques sont de plus en plus rarement utilisées, mais la pesée des échantillons et des réactifs est à la base de toutes les déterminations analytiques quantitatives, immédiatement en aval de la collecte et de la préparation de l'échantillon (Cf. chapitres 1.1 et 1.3). Elle intervient également directement comme instrument de mesure pour certaines déterminations gravimétriques chimiques et de physique des sols (densité, granulométrie Robinson, porosité, surface spécifique...).

Les balances analytiques se sont fortement modifiées depuis les deux dernières décennies et les balances à fléau et double-plateau ont maintenant presque totalement disparu. En France, les balances étaient soumises aux contrôles du Service des Poids et Mesures, notamment lorsque les pesées concernaient des transactions commerciales. À compter du 1^{er} janvier 1993 (décret du 27 mars 1991), les balances sont classées sous deux références :

- les balances de type « international », dont l'utilisation, sous la responsabilité de l'acquéreur, ne peut se faire que dans certains domaines ;
- les balances dites « approuvées » sont obligatoires lorsqu'il s'agit de la détermination de la masse pour l'application d'une législation, détermination de la masse pour des travaux touchant la santé humaine ou animale, ainsi que les pesées dans le cadre de transactions commerciales ou faisant intervenir un facteur pécuniaire.

Les balances B.P.L.¹ doivent permettre d'identifier, grâce à une trace imprimée, tous les paramètres propres à la pesée afin de permettre les vérifications ultérieures. La petite imprimante annexée à ce type de balance permet d'éditer à la demande ou en mode automatique :

- la date et l'heure de la pesée (horloge interne sauvegardée par batterie) ;
- le type et le numéro de la balance ;
- l'identification des échantillons avec numérotation automatique ;
- le calibrage de la balance ;
- les résultats des pesées ;
- l'identification de l'opérateur ;
- le transfert des valeurs avec test de plausibilité via une interface RS 232.

Les normes BPL exigent de conserver un dossier des documents avec les fonctions statistiques qui peuvent être effectuées avec l'imprimante horodateur : nombre de mesures, valeur moyenne, écart-type, valeur totale, valeur mini, valeur maxi...

2. Les différents types de balances analytiques

2.1. Balance mécanique à fléau à deux bras égaux

Description

La conception des balances, jusqu'à 1950 environ, était basée sur des systèmes mécaniques à fléau à deux bras égaux (Fig. 1).

1. BPL = Bonnes Pratiques de Laboratoire.

Le fléau pivote sur un axe de rotation constitué par un mini couteau de saphir ou acier reposant sur un plan parfait en agate.

Deux couteaux tournés vers le haut, placés à égale distance du centre du fléau, supportent les deux plateaux. Les trois couteaux parallèles sont placés dans le même plan. Grâce à une forme appropriée, le centre de gravité est rejeté au-dessous de ce plan. Les mouvements du fléau sont amplifiés par une longue aiguille qui se projette sur une échelle micrométrique. La lecture est améliorée par une loupe de lecture.

Les erreurs de levier sont atténuées par des vis d'équilibrage du fléau et par des pesées doubles en plaçant l'objet sur un plateau, puis sur l'autre. Un fléau court, rigide, est préférable à un fléau long, plus flexible.

La sensibilité est influencée par le mauvais alignement des lames des trois couteaux avec déplacement du centre de gravité. Cette erreur est fonction de la charge. Il faudrait donc régler la sensibilité pour chaque charge si l'on opère par pesée simple. On opère donc par pesées doubles par substitution, ou à charge constante.

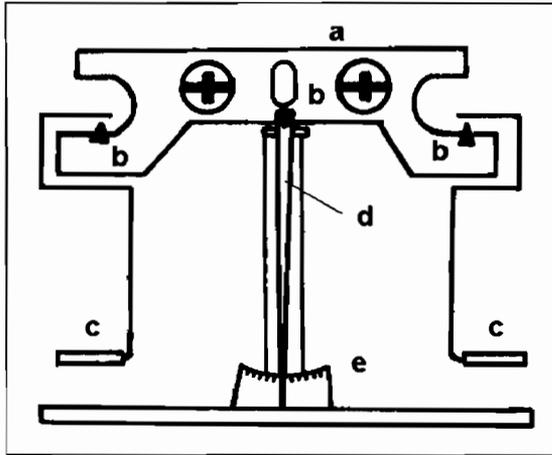


Fig. 1. — Balance mécanique classique symétrique à deux plateaux et fléau court (avant 1950) :

- a = fléau,
- b = couteaux,
- c = plateaux droit et gauche,
- d = aiguille solidaire du fléau,
- e = échelle graduée.

Ces balances sont d'un prix peu élevé, mais elles sont délicates à manipuler. Elles sont très fragiles et leur environnement doit les protéger de la corrosion, des vibrations, des courants d'air lors des manipulations. Il faut les maintenir à température constante pour éviter les variations d'élongation du fléau.

Il est donc nécessaire de disposer d'une salle des balances équipée de table antivibratile. Les couteaux d'agate étant fragiles, il faut éviter le déplacement de ce type de balance. Un entretien régulier et fréquent est nécessaire (nettoyage des couteaux, réglage sensibilité, mise à niveau...).

Double pesée à poids constant

Sur le plateau D, on place un poids marqué, étalonné, supérieur à celui de tous les corps à peser (échantillon + coupelle...). Sur l'autre plateau, G, on fait équilibre avec une tare appropriée. Pour peser l'échantillon, on le place sur le plateau D et on rétablit l'équilibre avec des poids marqués. Le poids de l'échantillon, avec double pesée à poids constant, est la différence entre le poids marqué initial et la somme des poids divisionnaires ajoutés sur le plateau échantillon.

La sensibilité demeure constante, puisque la charge est constante.

2.2. Balance mécanique mono-plateau à substitution

Elle comprend un fléau et deux couteaux (Fig. 2). L'application d'une force de gravité sur le plateau est contrebalancée par un contrepoids fixe intégré dans la balance. Chaque différence de poids entre les forces provoque un déplacement angulaire du fléau et de l'échelle micrométrique. L'équilibre est rétabli en ajoutant, ou soustrayant, des poids internes.

La lecture est obtenue par l'addition des poids internes grâce à un bouton frontal et les indications de l'échelle projetée. La balance est toujours chargée au même poids, le poids de l'échantillon venant se substituer aux poids internes. La sensibilité est constante.

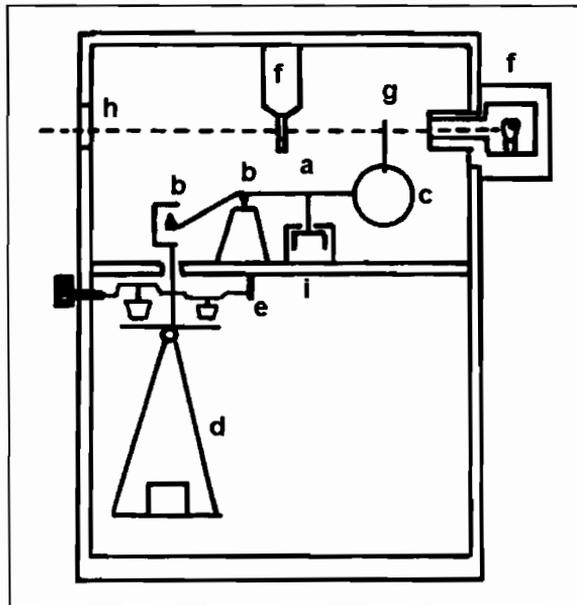


Fig. 2. — Balance mécanique aperiódique mono-plateau (dissymétrique) :

a = fléau,	f = lampe-système optique,
b = couteaux,	g = échelle micrométrique mobile,
c = contrepoids,	h = échelle projetée,
d = plateau,	i = amortisseur à air.
e = poids internes,	

2.3. Balances à couple, flexion, torsion

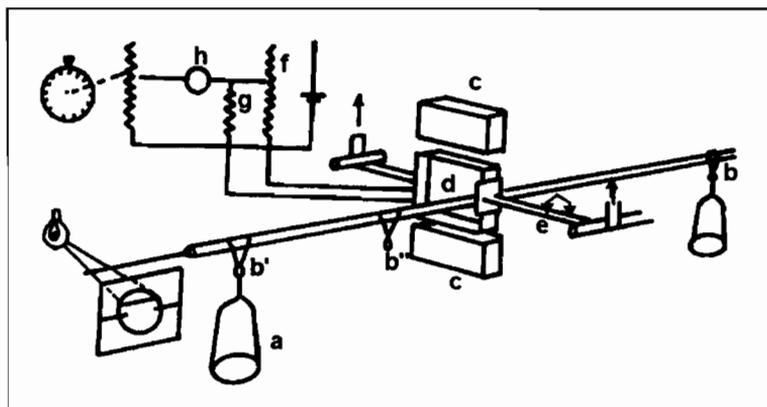


Fig. 3 — Balance électromagnétique à flexion (CAHN) :

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| a = échantillon, | b = plateau avec contrepois, |
| b' = portée la plus faible, | b'' = portée la plus forte, |
| c = aimant, | d = bobine, |
| e = suspension à ruban, | f, g = potentiomètres, |
| h = galvanomètre. | |

Les balances à flexion à fibre de quartz (Fig. 3) mesurant les variations de masse par déformation de la fibre, sont surtout utilisées pour les ultra-micro-balances (microanalyse organique élémentaire par exemple).

Les balances de torsion à fil (pour mémoire) sont d'un prix faible, mais disparaissent du marché (Torsion balance Co.)

2.4. Balance hybride mécanique et électromagnétique

Leur construction (Fig. 4) est identique au modèle mécanique mono-plateau, mais le faisceau ne peut effectuer de grands déplacements angulaires lors des pesées (système à détecteur de point « nul »).

L'équilibre du fléau est toujours ramené à la position de référence prédéterminée par une force électromagnétique contrôlée par un servomoteur (aimant + bobine + galvanomètre à miroir).

Ce système d'asservissement peut être obtenu grâce à un courant continu passant au travers de la bobine du servomoteur, ou par un courant alternatif qui est plus facile à compter avec les indicateurs digitaux d'affichage. On compare donc un poids inconnu à une force électromagnétique (elle-même calibrée en comparaison à des poids étalons).

Les balances à plateau supérieur (*top-loading*) sont basées sur le même principe (Fig. 5). Elles ont remplacé les trébuchets. La rapidité de pesée, une bonne précision et une portée élevée en font un outil très important en laboratoire pour les pesées courantes

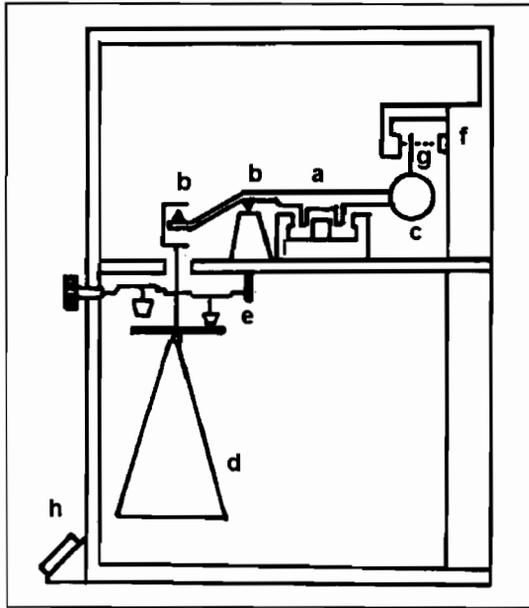


Fig. 4. — Balance hybride mécanique électromagnétique :

- | | |
|------------------------------------|---|
| a = fléau, | b = couteaux, |
| c = contrepois, | d = plateau, |
| e = poids internes, | f = détecteur « nul », lampe-système optique, |
| g = échelle micrométrique, | h = échelle projetée, |
| i = servomoteur électromagnétique. | |

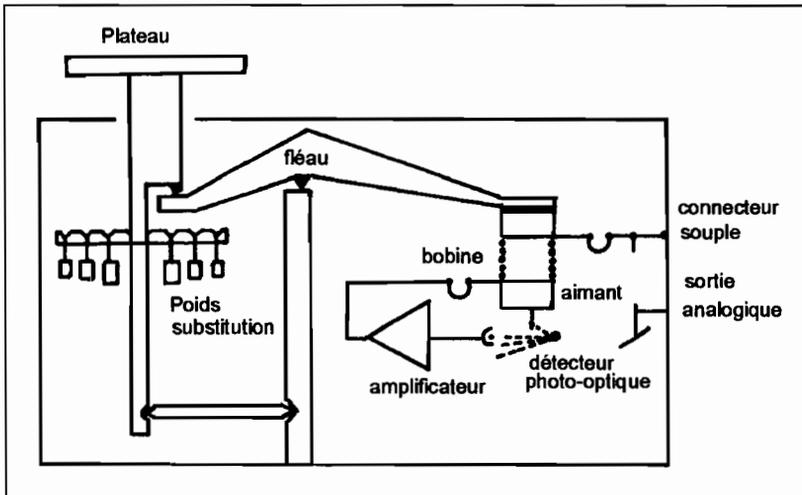


Fig. 5. — Balance type *top-loading*.

2.5. Balances électroniques sans fléau

Le plateau est placé directement sur l'aimant mobile qui se déplace dans une bobine de force (Fig. 6). Des détecteurs capacitifs de position permettent d'afficher le courant bobine sous forme d'équivalent-poids. Ce système a permis des avancées spectaculaires grâce à l'introduction de microprocesseur et l'incorporation des systèmes de pesée dans les réseaux informatiques gérant les matériels des laboratoires.

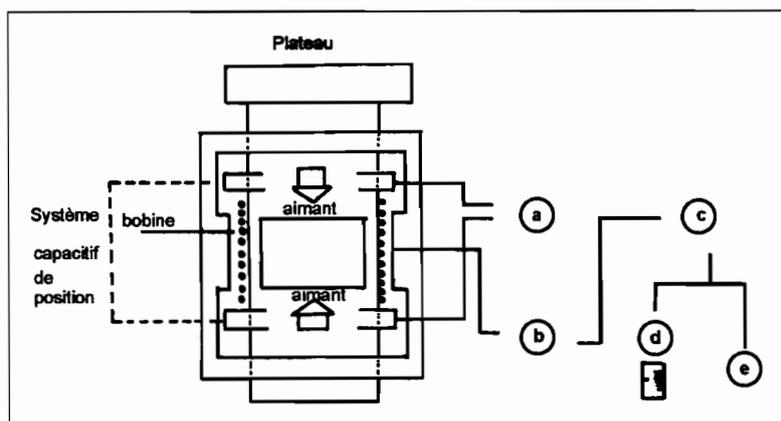


Fig. 6. — Balance électronique sans fléau Mettler type PT :

a = système de sensors capacitifs de position,

b = amplificateur,

c = tare automatique,

d = affichage,

e = sortie digitale.

Ces matériels sont d'un coût assez élevé, mais la rapidité des pesées en série, les erreurs faibles, l'affichage digital sans ambiguïté, la possibilité de monter des interfaces mono ou bidirectionnelles série ou parallèle pour le raccordement à un micro-ordinateur (imprimante, enregistreurs, calculateur) en font un matériel incontournable pour valoriser les résultats. Les BPL (bonnes pratiques de laboratoire) sont issues de cette ligne de matériels. Ces balances sont peu sensibles à l'environnement. Les vibrations mécaniques ont peu d'effet, mais par contre, les variations électriques nécessitent une régulation et un filtrage électronique efficaces. La température peut être corrigée par thermistances; en cas de surcharge, l'affichage est impossible. La télétransmission des pesées est facile.

Les modèles ultra-micro permettent des mesures jusqu'à 10^{-8} gramme. La tare peut atteindre 100 % de l'échelle. Ces matériels doivent être protégés des poussières, celles-ci pouvant s'introduire entre les pôles associés à l'aimant permanent, modifiant lentement les caractéristiques de précision et calibration.

Les matériaux ferromagnétiques peuvent perturber les pesées en superposant leur champ magnétique au servomoteur. La lecture zéro de la balance se déplace. Les matériaux chargés d'électricité statique peuvent également

induire une perturbation du même type. On peut pallier ces phénomènes en effectuant les pesées sous le dispositif de mesure (types de balances ouvertes en dessous et munies d'un crochet). Les transmetteurs-radio et les appareils émettant des radiations électromagnétiques doivent être placés loin des balances électroniques.

L'évolution de ces matériels est constante ; par exemple les microprocesseurs ont permis d'améliorer le rapport entre la portée et la précision, en conservant la qualité des mesures. On peut utiliser la même balance pour des portées différentes avec la même précision (Mettler Delta Range).

Les balances ont des portées et des appréciations de lecture variées :

- balances semi-industrielles pour portées de 2 à 60 kg avec une appréciation de 1000 mg,
- balances de laboratoire avec portées de 200 à 1000 g et précision de lecture de 0,1 à 100 mg.
- balances de portée moyenne, entre 10 et 200 g, avec précision de lecture de 0,0004 à 1 mg.
- enfin, les microbalances et ultra-micro balances ont des portées variant de 1 à 30 g, avec une appréciation de lecture de 0,1 mg à 1 mg. Des microbalances portatives alimentées par pile permettent des mesures sur le terrain.

Dans un laboratoire, le choix d'une balance sera basé sur des utilisations aussi générales que possible si l'utilisation du matériel n'est pas prévue sur au moins 50 % du potentiel-temps. On prendra en compte : la portée, la justesse, la précision, la stabilité du zéro, la vitesse de réponse, la taille du plateau...

On pourra rechercher des modèles possédant différentes spécificités : anti-déflagrants, étanches, portables, avec dispositif IR pour le séchage, *top-loading* ou non (certaines mesures de physique nécessitent un accrochage du matériau à peser vers le haut incompatible avec les balances type *top-loading*), automatiques avec interface mono ou bidirectionnelle, B.P.L., etc.

Les balances peuvent être associées à des dispositifs de fours pour l'ATD, l'ATG, l'EGA¹, les pyrolyses contrôlées...

3. Installation des balances

Les balances de précision électroniques peuvent maintenant être installées directement sur les postes de travail si le milieu n'est pas trop agressif, c'est le cas des installations robotiques flexibles où la balance est intégrée au système. Les balances à plateau supérieur utilisées journalièrement sont placées à proximité des zones d'utilisation. Les modèles étanches pourront trouver place dans un milieu où la captation des poussières n'est pas totale, comme les salles de préparation des sols et végétaux. Cependant, pour les balances mécaniques à couteaux et pour les pesées de grande précision, les balances seront installées dans des salles de balances thermostatées, sur des paillasse antivibratiles lourdes, avec des accoudoirs et appuie-bras séparés. À l'abri de la corrosion, des

1. Voir abréviations en annexe 2.

vibrations, des poussières, des variations de température et d'humidité, les matériels conservent plus longtemps leur qualité initiale.

On évitera la présence d'énergies radiatives et électromagnétiques et les appareils risquant de transmettre des vibrations aux structures seront placés le plus loin possible des salles de balances.

4. Caractéristiques fondamentales (vocabulaire)

Fidélité :	reproductibilité de la position d'équilibre sous une charge donnée.
Justesse :	aptitude à donner des valeurs identiques à la valeur véritable.
Précision :	indication de dispersion de la valeur mesurée (déviation standard).
Sensibilité :	la plus faible valeur de masse provoquant le plus petit déplacement.
Résolution :	nombre de comptages (bits, points...) pouvant être déterminé sur l'affichage de la balance.
Portée :	poids maximum pouvant être placé sur le plateau sans perturber les pesées.
Tare mécanique :	poids maximal qui peut être contrebalancé par la substitution de poids.
Tare électrique :	poids maximal qui peut être soustrait électroniquement à l'affichage.
Limite de détection :	plus petite charge permettant une lecture significative.

Séparations sur filtres et membranes ¹

1. Introduction	106
2. Filtration préparative	107
2.1. Types de séparation	107
2.2. Choix d'un filtre ou d'une membrane	109
2.3. Filtres en α -cellulose	112
2.4. Filtres en fibres de verre et autres fibres	113
2.5. Surfaces de filtration en verre fritté, quartz fritté ou céramiques poreuses	115
2.6. Surfaces de filtration hydrophobes	116
2.7. Filtres à matrice complexe et purification de phases	117
2.8. Papiers filtres divers	117
2.9. Ultrafiltration sur membrane	118
2.10. Adjuvants de filtration	123
2.11. Systèmes d'extraction, filtration et purification des liquides	124
3. Membranes poreuses : dialyse, électrodialyse, EUF, osmose	130
3.1. Dialyse	131
3.2. Électrodialyse	134
3.3. Osmose	138
Bibliographie	139

1. Y compris certaines micro-techniques de purification et séparation avec chimie de phase. Non compris les techniques de séparation par sédimentation et centrifugation.

1. Introduction

Les techniques de séparation sont très variées et le chimiste dispose d'une panoplie de méthodes et de procédés qu'il peut adapter à la nature des produits à séparer.

La séparation préparative met en œuvre des techniques où l'échantillon solide est séparé granulométriquement par le jeu de la densité et de la gravité simple ou par accélération de la gravité par centrifugation (analyse mécanique des sols, extractions argile, sables, limons, décantations...).

Si l'on interpose un organe de séparation (grille, filtre, membrane...), la séparation sera purement liée à la granulométrie (gravité, pression ou ultrasons n'intervenant que pour accélérer le passage de la phase à séparer).

La dialyse, basée sur un principe de diffusion au travers de membranes peut être accélérée par l'influence d'un champ électrique d'intensité convenable (électrodialyse, E.U.F.¹).

Si l'on a affaire à un liquide ou un gaz, les constituants peuvent être séparés par la vitesse de migration différentielle d'une phase mobile dans une phase statique (chromatographies liquides ou gazeuses, perméation de gel, couche mince, etc.). Si on applique un champ électrique à une phase liquide conductrice, on aura une séparation des particules chargées (électrophorèse, isotachophorèse, électrophorèse capillaire).

Enfin, on peut libérer physiquement ou transformer chimiquement certaines phases :

- ultrasons pour libérer les particules élémentaires;
- minéralisation pour séparer les minéraux solubles dans un milieu fortement agressif;
- extraction dans des milieux plus ou moins agressifs, extraction par solvant (Soxhlet – Kumagava);
- distillation ou entraînement à la vapeur pour séparer après réaction chimique des produits volatils.

On traite ici des matériels de séparation préparative mettant en œuvre des filtres ou des membranes qui peut être envisagée sous deux aspects :

- la purification d'un milieu en éliminant des particules qui risqueraient de fausser l'analyse;
- la concentration d'une phase pour permettre une meilleure sensibilité et une meilleure précision.

À l'aval d'un filtre, le filtrat est débarrassé des matières solides qui peuvent perturber les dosages :

- par contamination chimique (dosages par AA, ICP¹...);
 - par modification du comportement d'une phase stationnaire (CLHP¹...)
- ou par réduction ou suppression de la circulation dans des capillaires;
- par propagation anormale d'un rayonnement, soit par diffusion (turbidimétrie – la direction du rayonnement est modifiée), soit par ralentissement (réfractométrie – même direction sans déphasage) ou absorption.

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

Par exemple, la précision des méthodes spectro-colorimétriques est liée en grande partie à des phénomènes de contamination biochimique, le développement, sur milieu non filtré, de micro-organismes biologiquement actifs pouvant modifier le milieu et empêcher la conservation des échantillons (eaux naturelles, sucres...).

À l'amont du filtre, on peut envisager la récupération quantitative de solides, même à l'état de traces (pollution atmosphérique, matières en suspension...). On fait appel à des surfaces filtrantes présentant une densité de pores et des pertes de charge uniformes pour assurer un dépôt aussi homogène que possible, les mesures pouvant être effectuées par pesée, comptage des particules sur une surface quadrillée, observation en microscopie optique et électronique, micro-diffraction, analyse chimique...

2. Filtration préparative

2.1. Types de séparation

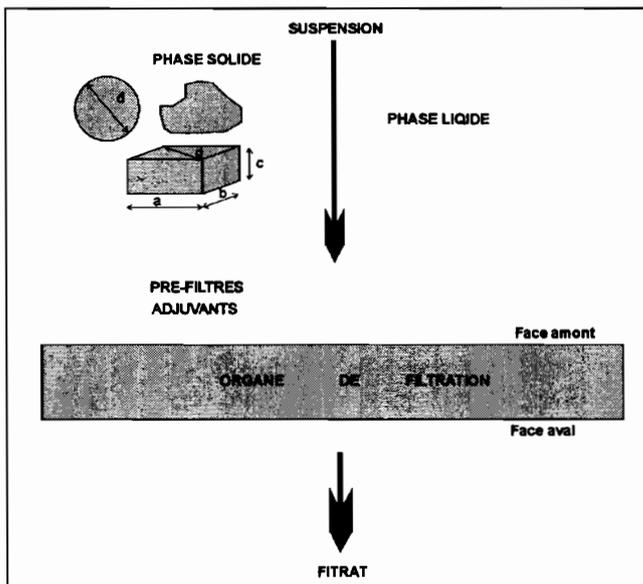


Fig. 1. — Principaux critères régissant la filtration sur un organe de filtration :

- suspension : stabilité, interactions solide-liquide,
- phase solide : taille et forme des particules, habitus, rigidité, concentration, distribution, propriétés chimiques, tension superficielle,
- phase liquide : densité, viscosité, température, propriétés chimiques, tension superficielle, constante diélectrique,
- adjuvants de filtration, préfiltres : porosité en profondeur du dépôt de la phase solide sur la face amont du filtre,
- organe de filtration : épaisseur, diamètre des pores, rétention, pureté, teneur en cendres, résistance mécanique, physique, biologique, thermique, tension superficielle,
- filtrat : qualité de la séparation.

Les matériels de tamisage (Cf. chapitre 1.4) permettent de fractionner des particules de 50 μm environ pour le tamisage à sec. Il est toutefois possible de séparer des particules jusqu'à 5 μm dans un champ d'ultrasons, en utilisant des tamis spéciaux électroformés en nickel. En milieu liquide et en utilisant les ultrasons, on peut effectuer des tamisages-filtrations sur des tamis Nylon de 1 μm , de Téflon ou polypropylène jusqu'à 70 μm , de polyéthylène jusqu'à 5 μm . Les tamis en acier inox sont à déconseiller pour les analyses chimiques d'éléments en traces en raison des risques de contamination.

Les techniques de filtration sur filtre et membranes permettent de séparer des particules très fines que l'on ne peut pas isoler par tamisage.

On peut envisager plusieurs types de séparations :

- séparation solide-gaz : ce type de séparation est effectué dans l'environnement pour le dosage des particules dans l'air, pour déterminer la nature des aérosols ou pour purifier l'air des salles blanches, des hottes à flux laminaire, des boîtes à gants; l'alimentation en gaz des appareils analytiques pourra comporter des filtres en ligne avec purification de phase; dans le cas où l'on sépare les particules pour les identifier, on utilise des filtres écrans, des filtres de surface ou des filtres en profondeur solubles dans certains solvants;

- séparation solide-liquide : c'est le cas de toutes les analyses de solutions de sol, que l'on utilise la phase solide (argile – limons – sables...) ou le filtrat (extractions plus ou moins sélectives des sols) pour des analyses chimiques ou physiques; la figure 1 montre les nombreux paramètres qui interviennent dans les systèmes de filtration solide-liquide;

- séparation liquide-liquide : ce type de séparation est utilisé pour les composés du sol présentant une solubilité différentielle entre la phase aqueuse et la phase extractible par solvants; les filtres hydrophobes (Cf. 2.6 ci-dessous) permettent d'éviter l'utilisation des ampoules d'extraction et de limiter les quantités de solvant (extraction de pesticides...);

- séparation liquide-gaz ou gaz-gaz : ce type de séparation est utilisé pour éliminer certains composants volatils (purification des gaz ou des aérosols (dessiccation)); ces séparations mettent en œuvre des tamis moléculaires à structure organisée en cage (3 Å, 4 Å, 5 Å, 10 Å, type 13X (Fig. 2)).

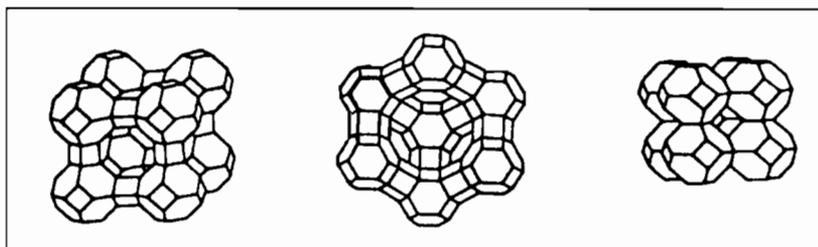


Fig. 2. — Exemple de structures tamis moléculaire. De gauche à droite : zéolite A, zéolites X, Y (Faujasite), sodalite.

La filtration est opérée sur un organe séparateur dont la maille de séparation peut être modulée et qui peut être une feuille en matières fibreuses, une membrane en polymère, une plaque en verre fritté...

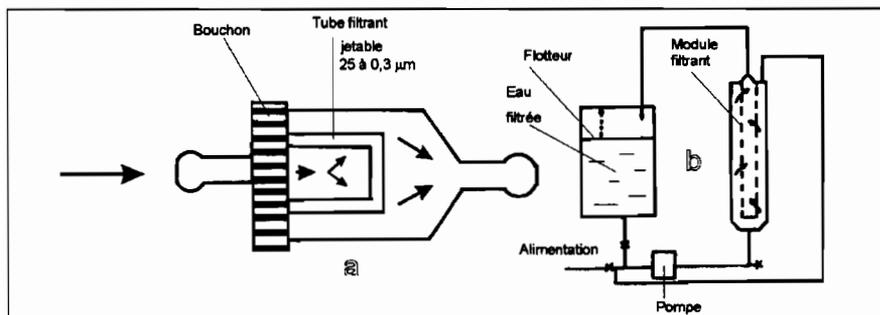


Fig. 3. — Systèmes de filtration en ligne

a) à tube filtrant :

gaz filtration-purification de gaz analytiques (AA, ICP)
gaz de combustion et analyse IR...

liquide volumes importants : eau permutée, réactifs

b) tangentielle (liquides chargés, eaux naturelles...)

Lorsqu'on désire filtrer de gros volumes de réactifs ou d'eau permutée, on peut utiliser des filtres en ligne à tube filtrant (Fig. 3a) ou des systèmes à filtration tangentielle (Fig. 3b) si les liquides sont trop chargés (cas de certaines eaux naturelles par exemple); le fluide à traiter passe alors à grande vitesse parallèlement à la membrane (et non perpendiculairement comme sur la plupart des filtres); on réduit ainsi le dépôt du sédiment et le colmatage, ce qui permet de conserver un débit élevé.

En analyse chimique, la composition du filtre peut être limitative, soit parce que les produits oxydants et fortement corrosifs peuvent conduire à sa destruction, soit parce que sa pureté est insuffisante et amène une contamination inacceptable des échantillons. Les filtrations les plus courantes sur les sols se font par gravité sur des filtres plissés analytiques dont la surface est importante ou sur des filtres plats pliés en cadran lorsqu'on doit récupérer le produit filtré (Fig. 5). Le processus de filtration peut être accéléré en utilisant un dispositif à vide au moyen d'un filtre plat épousant le fond perforé d'un Büchner (Fig. 6). La filtration se fait perpendiculairement à la surface filtrante.

Les méthodes de microanalyse instrumentale ultrasensibles demandent des réactifs et des milieux ne comportant pas de colloïdes susceptibles de contaminer les colonnes ou de perturber les processus analytiques. Les quantités nécessaires étant très faibles, on a vu apparaître des systèmes de filtration à seringue qui permettent de filtrer les liquides jusqu'à $0,01 \mu\text{m}$; ils peuvent être complétés par des traitements chimiques sur des petites colonnes de purification particulièrement bien adaptées aux systèmes automatisés.

2.2. Choix d'un filtre ou d'une membrane

2.2.1. But de la séparation

— *analyse des particules* : seuil de coupure, gravimétrie, observation MEB-MET¹, comptage particules, scintillation liquide (^{14}C , ^3H);

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

– *clarification* : élimination des particules pouvant perturber les mesures instrumentales par absorption (spectrophotométrie, UV, Visible, IR...) ou par émission (scintillation liquide, fluorescence...);

– *stérilisation-élimination des micro-organismes*.

2.2.2. Caractéristiques du liquide

Elles doivent être compatibles avec la résistance chimique des filtres (acide, base, solvants...). La tension superficielle, la température et la viscosité modifient la vitesse de filtration (l'augmentation de la température diminue la viscosité et améliore la vitesse de filtration si la stabilité des phases l'autorise). L'état physique du précipité (cristallin ou amorphe, grossier ou fin) modifie la vitesse de filtration en colmatant les pores et en créant une zone de perméabilité variable au-dessus du filtre. Le volume à filtrer et la teneur présumée en particules sont aussi pris en compte.

2.2.3. Caractéristiques des organes de filtration

Un certain nombre de paramètres sont à prendre en compte (Fig. 4a et 4b) :

- la taille équivalente des pores et l'efficacité de rétention des particules;
- le débit, la vitesse de filtration, la capacité de charge;
- la résistance mécanique, chimique et thermique, la surface hydrophile ou hydrophobe;
- la pression d'entrée admissible (pression normale sous vide partiel-Büchner, ou sous pression, notamment lorsqu'on craint un dégazage du liquide);
- la pureté chimique et le niveau de cendres;
- l'utilisation d'un pré-filtre ou d'un adjuvant de filtration;
- le comportement en cas de calcination à 1000 °C.

2.2.4. Obligations « BPL » (bonnes pratiques de laboratoire)

– Pour les eaux naturelles, le standard retenu pour la filtration est de 0,45 µm avec une tendance à aller vers 0,2 µm (les forces de Van der Waals sont très actives pour des seuils faibles).

– Pour les particules en suspension dans l'air, le standard est le filtre membrane de 0,80 µm (en raison de l'attraction électrostatique entre membrane et particule, on considère qu'une partie des particules jusqu'à 0,2 µm est retenue sur la membrane).

Les filtres rapides à texture lâche sont utilisés si les précipités sont suffisamment grossiers pour ne pas passer au travers du filtre.

Les filtres de porosité moyenne permettent de séparer des précipités volumineux comme les hydroxydes de fer ou d'aluminium ou des produits bien cristallisés (oxalate de calcium).

Les filtres lents à structure dense peuvent retenir les précipités très fins comme le sulfate de baryum (environ 2 µm). On pourra, dans ce domaine spatial et selon les quantités à recueillir, utiliser des filtres en microfibre de verre borosilicaté dont le maillage varie de 2,7 à 0,7 µm (ou en fibre de quartz chimiquement moins complexe). Leur vitesse de filtration est supérieure aux filtres α-cellulose et ils peuvent résister à des températures de 500 à 550 °C sans perte de poids significative.

PARTICULES	ORGANES DE SEPARATION											
	1	2	3	4								
					Verre Fritté	Filtres cellulose	Verre borosilicaté	MEMBRANES (µm)				
CLARIFICATION	100	SF LG LF Microscopie optique POLLINQ TAMIS	1	2	3	4	Rapides	Moyens	10 8 5	Hydrophilés Hydrophobes	Normes	BPL
	60											
	40											
	20											
MICRO-FILTRATION	4	LF AG MET - MEB AF	5	Lents	2,7	0,7	1,2 0,8 0,45 0,22 0,10	0,45	0,45	0,22	Air - 0,60 Eau - 0,45	-
	2											
	1											
	0,6											
	0,4											
	0,2											
ULTRA-FILTRATION	0,1	VIRUS					0,05 0,025 0,01 (PC)					
	0,06											
	0,04											
	0,02											
	0,01											
O.I.												
Matériaux membranes - PTFE - fluorure de polyvinylidène - polycarbonate...				-acétate, nitrate de cellulose - polysulfone - Nylon - Argent								

Fig. 4a. — Les différents types de filtre et leur utilisation en liaison avec la taille des particules dans les sols (OI = osmose inverse) :
 colonne 1 = taille particulaire en µm,
 colonne 2 = classification particules minérales pour les sols; SF = sables fins, LG = limons grossiers, LF = limons fins, AG = argiles grossières, AF = argiles fines,
 colonne 3 = appareillage de visualisation; MET, MEB = microscopes électroniques à transmission et à balayage,
 colonne 4 = répartition de particules organiques.

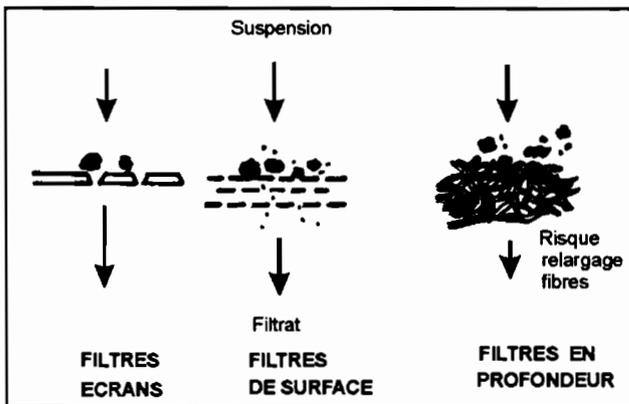


Fig. 4b. — Modes de récupération des particules.

Enfin, si le taux de substances à séparer est faible et nécessite un seuil de coupure très bas, on utilisera des membranes adaptées qui ne peuvent libérer de fibre et permettent de retenir des particules jusqu'à $0,01 \mu\text{m}$. Les membranes étant rapidement colmatées, on utilise des volumes faibles et des préfiltres, en général.

2.3. Filtres en α -cellulose

2.3.1. Types et composition

Ces filtres sont fabriqués à partir de bourre de coton à forte proportion d' α -cellulose. Des traitements chimiques à la soude 17,5 % ont permis de porter la teneur en α -cellulose à 95 % environ en dissolvant la lignine et une partie des impuretés. Les pâtes de cellulose ont également subi des lavages acides amenant une pureté de 99,99 % pour les filtres analytiques (taux de cendres = 0,01 %). Un traitement supplémentaire par solvant est utilisé pour fournir des filtres sans lipides et « sans cendres ». Les impuretés résiduelles sont en général constituées par des silicates complexes incorporés à la fibre pendant la croissance du végétal ou des minéraux associés aux groupes carboxyles présents.

Les papiers filtres « qualitatifs », qui ne sont utilisés que pour certaines analyses non critiques, comme la séparation des particules de sol à des fins granulométriques, n'ont pas une pureté suffisante (98 %) pour un usage analytique; ils peuvent contenir notamment de l'azote et du phosphore en quantités significatives. Les filtres en α -cellulose sont définis par deux critères principaux :

- la taille des particules pouvant être retenues sur le filtre;
- la vitesse de filtration.

On cherche des filtres qui retiennent le maximum de particules avec la plus grande vitesse de filtration possible. La rétention des particules diminue avec l'augmentation de la porosité et de la vitesse de filtration. Inversement, la densité du papier et son épaisseur diminuent la porosité et la vitesse de filtration, améliorant la rétention des particules, ainsi que la résistance et la cohésion en milieu humide (Fig. 1).

La qualité d'un papier sera donc le résultat des traitements de martelage des fibres de cellulose pour augmenter la densité de la structure et de l'épaisseur de laminage qui conduit à des porosités différentes. Ces filtres, constitués de particules fibreuses réparties de façon aléatoire, sont dits à « action en profondeur » (Fig. 4). Ils sont livrés soit en disques plans, soit plissés et en diverses qualités :

- les filtres « rapides » retiennent les particules dont le diamètre équivalent est de l'ordre de 20 à 30 μm (Fig. 4);
- les filtres « moyens », entre 8 et 20 μm ;
- les filtres « lents » permettent de séparer des particules de l'ordre de 2,5 μm .

Une large gamme de papiers existent (Durieux, Fiorini, Macherey-Nagel, Schleicher et Schuell, Whatman¹...). Certains filtres ont subi un traitement par HNO_3 concentré qui améliore leur solidité à l'état humide et abaisse leur taux

1. Voir adresses des fournisseurs en annexe 6.

de cendres à moins de 0,008 % (filtres durcis sans cendres). Ils sont utilisés pour les produits agressifs et lorsqu'on désire récupérer le produit déposé pour l'analyse granulométrique par calcination ou entraînement à l'eau.

2.3.2. Filtration sur filtre cellulose par simple gravité

Le filtre plat est plié en deux, puis en cadrans de 90°. Ouvrir le cône et le placer dans l'entonnoir (Fig. 5). Mouiller d'un jet de pissette et coller le filtre dans l'entonnoir en évitant toute rentrée d'air au niveau de la pliure. Remplir l'entonnoir d'eau distillée et amorcer la filtration en chassant l'air. La tige longue doit rester pleine de liquide. Le filtre est prêt à recevoir l'échantillon. Avec l'entonnoir de Joulie, la filtration est accélérée. L'alimentation du filtre doit être continue. Pour éviter toute perte de liquide, l'échantillon est amené jusqu'à 1 cm du bord du filtre au maximum (le bord du filtre doit se trouver à 1 cm en dessous du bord de l'entonnoir) au moyen d'un agitateur maintenu jointif au filtre. Lors du rinçage final, le bord du filtre doit être soigneusement rincé.

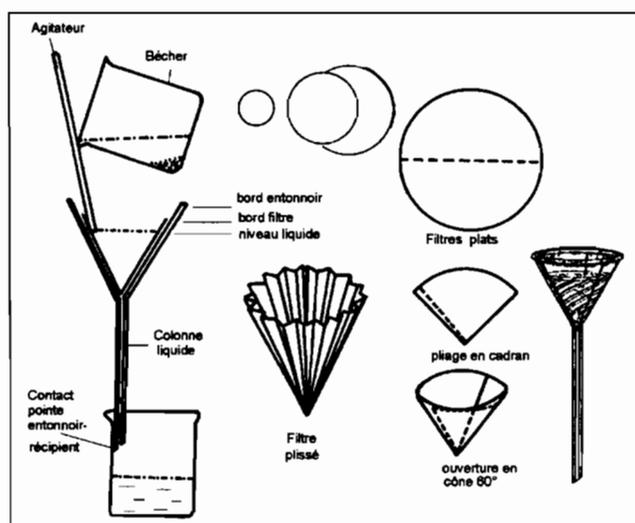


Fig. 5. — Filtres en α cellulose, filtration avec entonnoir (60°) à tige longue de « Joulié »

2.4. Filtres en fibres de verre et autres fibres

Ils présentent une forte efficacité de rétention et peuvent être utilisés en filtres fins dans des applications où la rétention des contaminants à 100 % au-dessus d'une taille de pore spécifique n'est pas requise. Ils résistent à des températures de 500 °C au maximum lorsqu'ils sont réalisés à 100 % en verre borosilicaté¹ sans liant.

1. Composition chimique des fibres de verre borosilicaté (\varnothing 0,5 à 1,5 mm)

SiO ₂	57,9 %	Na ₂ O	10,1 %	BaO	5,0 %
B ₂ O ₃	10,7 %	K ₂ O	2,9 %	ZnO	3,9 %
Fe ₂ O ₃	5,9 %	C ₂ O	2,6 %	F	0,6 %
		MgO	0,4 %		

Ils sont très stables en milieu acide (sauf HF) mais ne peuvent être utilisés avec des bases fortes. On peut les employer notamment pour filtrer des gaz (filtration de polluants de l'air, poussières atmosphériques) et des liquides (eaux naturelles, eaux polluées, eau permutée et réactifs...).

Ces filtres sont livrés et utilisés à plat dans des Büchner pour les grands diamètres ou des dispositifs de filtration semi-micro colonne (Fig. 6). Les Büchner en polypropylène démontables sont maintenant d'un nettoyage aisé.

Biologiquement inertes, chimiquement résistants, les filtres en fibres de verre sont plus performants que les α -celluloses et peuvent mieux résister au colmatage. Certains filtres en fibres de verre borosilicaté comportent un liant organique acrylique qui donne une meilleure cohésion aux fibres et les empêche de se détacher éventuellement. En outre ils offrent une capacité de rétention supérieure (matrice fibreuse moins dense). Les milieux de filtration en profondeur existent aussi en fibre de quartz, stable thermiquement jusqu'à environ 550 °C et chimiquement très pure ($\text{SiO}_2 > 99,0\%$), en borure de silicium fibrex, en polychlorure de vinyle (PCV) Nylon, polypropylène chimiquement très résistants, ou en polytétrafluoréthylène (PTFE) ou polyvinylidène difluorure (PVDF) hydrophobes.

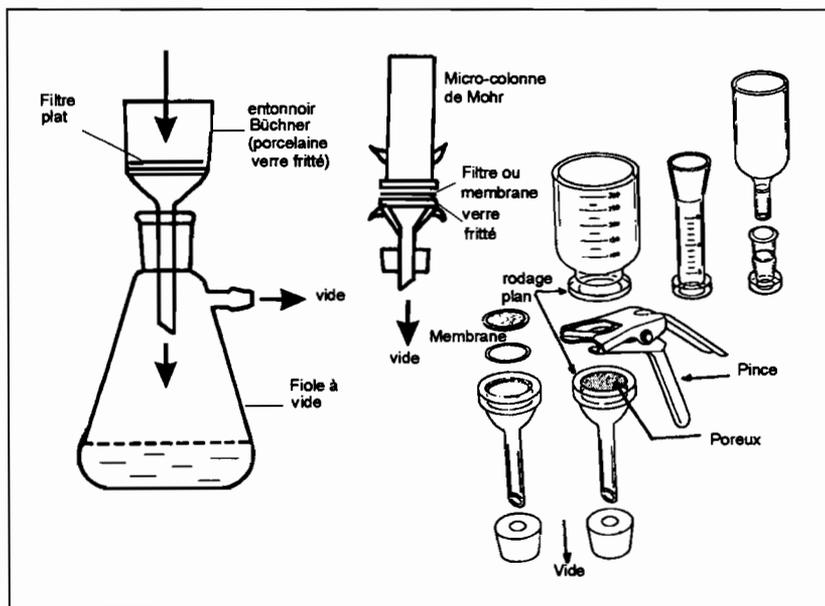


Fig. 6. — Filtration sous vide.

Les filtres en profondeur sont utilisés en ligne dans les installations de filtration d'air des salles blanches et les hottes à flux laminaire avec des additifs divers (charbons actifs, stérilisants chimiques...).

Des feutres en fibres organiques solubles à base de tétrachloronaphtalène sont utilisés comme filtres en profondeur pour recueillir des poussières atmosphériques qui sont ensuite récupérées par dissolution du filtre dans un solvant.

2.5. Surfaces de filtration en verre fritté, quartz fritté ou céramiques poreuses

Le verre fritté (Fig. 7 et tableau 1) est surtout utilisé actuellement comme élément de support pour les membranes ou pour la filtration en ligne de l'air ou des liquides très corrosifs comme le mélange sulfo-chromique, l'acide nitrique concentré...

Tableau 1. Porosité des verres frittés de filtration
(séchage 150 °C – calcination 400 °C)

Porosité	Diamètre des pores
00	250 à 500 μm
0	150 à 250 μm
1	90 à 150 μm
2	40 à 90 μm
3	16 à 40 μm
4	10 à 16 μm
5	1 à 1,6 μm

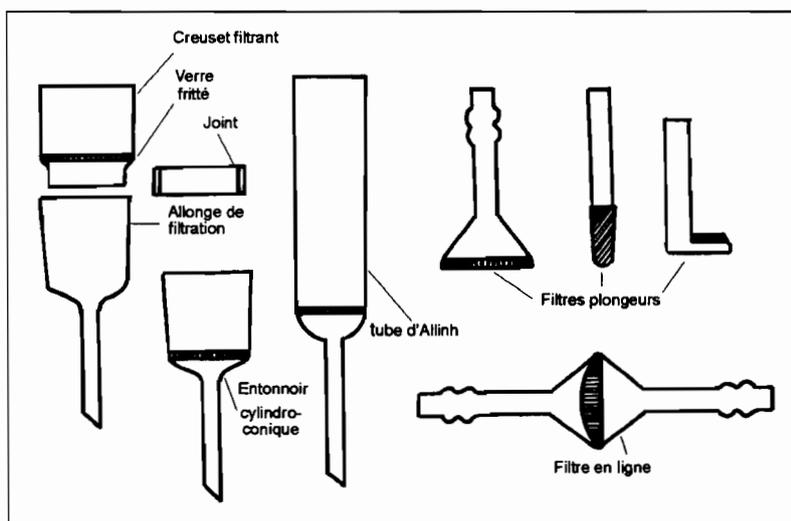


Fig. 7. — Matériels divers en verre fritté.

Les creusets et tubes d'Allihn très difficiles à nettoyer sont remplacés par des creusets en céramique poreuse dont la granulométrie et la stabilité thermi-

que sont plus élevées (Poretics¹). Les creusets ont une porosité de 12 à 0,7 μm et une capacité de 20 à 60 mL.

Les céramiques poreuses existent aussi en disques filtrants de 10 à 50 mm de diamètre et des porosités de 12 à 0,1 μm . Elles sont particulièrement intéressantes pour maintenir des argiles rétractables pour les analyses DRX² et permettent de traiter en séquence ces échantillons (chimiques et thermiques). Elles existent en épaisseurs de 3 et 6 μm .

2.6. Surfaces de filtration hydrophobes

Les filtres en cellulose ou nitrate de cellulose « hydrophobes » sont enduits avec des produits siliconés imperméables à l'eau. Ils permettent des séparations de phases eau-solvants sans utiliser d'ampoules à décanter difficiles à nettoyer et de grandes quantités de solvants. La coupure eau-solvant est complète et ne nécessite pas d'habileté particulière comme lorsqu'on opère avec des ampoules. On verse le mélange sans séparation préalable des phases sur le filtre plié en cadrans dans l'entonnoir (Fig. 8). La phase aqueuse peut être récupérée sans perte dans le filtre, avec le précipité, dès la fin de la séparation. En cas d'émulsion, la séparation est aussi réalisée facilement.

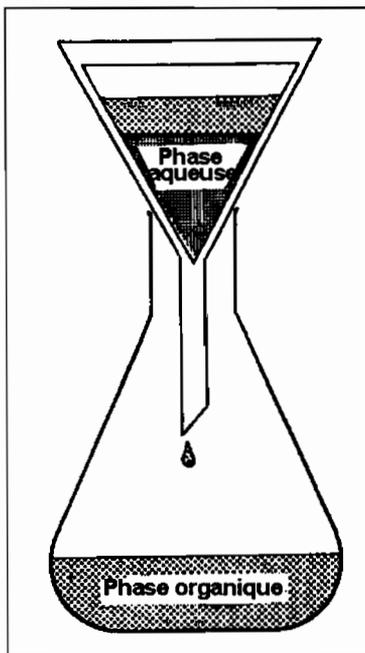


Fig. 8. — Filtration sur surface hydrophobe.

La phase organique peut être plus légère (éther, éther de pétrole, hexane...) ou plus lourde que l'eau (chloroforme, tétrachlorure de carbone). Les particules

1. Voir adresses en annexe 6.
2. Voir abréviations en annexe 2.

présentes sont retenues sur le filtre avec la phase aqueuse. Ces filtres résistent aux acides minéraux jusqu'à des teneurs d'environ $4 \text{ mol (H}^+) \text{L}^{-1}$ et aux bases fortes jusqu'à environ $0,5 \text{ mol (OH}^-) \text{L}^{-1}$. La présence de produits polaires et la présence d'agents tensioactifs (Tween-polyoxyéthylène ou SPAN...) peuvent entraîner des difficultés de séparation. La présence d'étain utilisé pour la stabilisation du silicone peut être un handicap pour l'analyse spectrométrique des traces. On pratique alors un pré-lavage du filtre par le solvant utilisé pour limiter la contamination.

2.7. Filtres à matrice complexe et purification de phases

La filtration peut être accompagnée d'une séparation ou purification chimique simultanée.

– Papier filtre avec échange d'ions

Certains fabricants incorporent à leur filtre « en profondeur », des résines échangeuses d'ions fortement acides (formes H^+) ou fortement basiques (formes OH^-). Ces papiers peuvent être utilisés dans une zone de pH 2 à 10 environ, suivant la nature des supports et des résines. On peut ainsi éliminer, au cours de l'opération, cations ou anions qui pourraient perturber l'analyse ultérieure.

– Papier filtre au charbon actif (Macherey-Nagel)

Ces papiers sont intéressants pour la filtration des échantillons contenant des matières organiques en suspension. Ils sont utilisés en analyse des sols pour purifier les extraits pour le dosage du phosphore ou la décoloration de liquides troubles avant analyses spectro-colorimétriques ou polarimétriques.

Les papiers au Kieselguhr (terre de diatomées) ont un pouvoir séparateur élevé, mais une pureté chimique souvent discutable.

2.8. Papiers filtres divers

– Papiers « Chardin » épais et résistants, très spongieux : ils peuvent être utilisés pour la filtration de forts volumes de liquides peu caustiques, si toutefois leur pureté n'est pas limitante. Le papier « Joseph » est utilisé comme papier d'essuyage non pelucheux ou pour protéger de la poussière les surfaces de stockage en cours d'analyse. Il ne doit pas être utilisé comme filtre.

– Papiers filtres avec support en polyéthylène, du type Benchkote : ils sont utilisés pour protéger les surfaces de manipulation des liquides présentant des risques biochimiques ou radioactifs. En cas de projections accidentelles, les filtres peuvent être éliminés par les circuits sélectifs de sécurité prévus pour chaque technique. Ces filtres permettent aussi de limiter le bris de verrerie en isolant le fond des gros récipients lourds en Pyrex des surfaces dures et irrégulières. Ils sont utilisés dans certains systèmes de filtration continue, en chromatographie sur papier...

– Papiers filtres pour chromatographie ou électrophorèse : ils sont fabriqués spécialement en évitant l'effet directif des laminages sur l'orientation des fibres.

– Cartouches d'extraction pour Soxhlet et Kumagawa : elles sont réalisées en cellulose formée en tube fermé à une extrémité et existent en plusieurs qualités : sans cendres, dégraissées...

2.9. Ultrafiltration sur membrane

2.9.1. Principe

Le fonctionnement d'une membrane est très différent de celui des filtres « en profondeur ». Le liquide à traiter, circule au contact de la membrane dont la porosité peut atteindre $0,1 \mu\text{m}$ environ. Sous l'effet d'une pression sur la face amont, ou d'une dépression sur la face aval (Fig. 9), les solutés traversent la membrane tandis que les colloïdes et éventuellement, les macromolécules, sont retenues en surface. Les particules ainsi retenues s'accumulent sur cette surface et forment une couche imperméable à consistance de gel : la formation de cette couche est dénommée « polarisation de concentration ». Cette polarisation de concentration impose une limite à la filtration, limite que l'on peut repousser par augmentation de la pression si la résistance mécanique de la membrane est suffisante (flux limite) sauf pour certaines applications (par exemple certaines protéines peuvent être dégradées par des pressions excessives).

Ce phénomène de polarisation de surface peut avoir pour origine la pression osmotique des solutions de macromolécules qui, sous l'influence de la concentration, peut augmenter de façon exponentielle. La pression osmotique s'oppose à la pression appliquée au système et la filtration s'annule lorsque les deux pressions s'équilibrent. Dans les modèles mathématiques qui ont permis des avancées dans l'explication de ces phénomènes, la couche limite de transfert est assimilée à une couche stagnante d'épaisseur δ dont la concentration augmente jusqu'à un niveau où la « gélification » des produits apparaît. En pratique, il est donc possible de repousser ce seuil de concentration en agitant le liquide ou en lui imprimant une vitesse de circulation convenable ou en limitant le temps de contact des molécules avec les membranes. On peut ainsi conserver le coefficient de diffusion à une valeur normale pendant un temps beaucoup plus long (la concentration entraîne en plus une augmentation de la viscosité). Cela a amené les constructeurs à mettre au point des appareils de filtration tangentielle qui peuvent assurer une ultrafiltration rapide des réactifs ou de l'eau permutée par exemple, en créant des conditions hydrodynamiques favorables (turbulence) au voisinage de la membrane en évitant la présence d'un flux laminaire statique.

On peut rapprocher ces systèmes des dispositifs de dialyse (séparation des macromolécules) particulièrement lorsqu'on utilise des membranes en faisceau de fibres creuses sous pression, mais le principe en est différent, car on ne peut parler ici de diffusion. En général, les quantités filtrées sont faibles pour éviter d'atteindre le seuil de concentration et en cas de solutions trop chargées, la présence d'un pré-filtre agissant en profondeur pourra permettre de conserver une vitesse de filtration « instantanée » sur un volume suffisant pour les analyses instrumentales (CLHP¹...).

2.9.2. Caractéristiques des membranes

Les membranes de filtration sont fabriquées en général sous forme de disques minces ou sous forme de fibres creuses. La plupart présentent une matrice à

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

structure irrégulière, isotrope, spongieuse continue à pores interconnectés, non liante, ou au contraire présentant une affinité pour certains composés (membranes d'affinité).

La structure peut être régulière dans les membranes « écrans », isopores, en polycarbonate. Certains fabricants présentent des membranes « feuilletées » composées d'une surface filtrante associée à un support apportant une grande résistance mécanique.

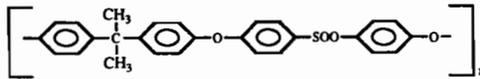
Les membranes piègent les particules en surface comme un tamis, à la différence des filtres « en profondeur ». On en distingue plusieurs types.

2.9.3. Membranes à structure aléatoire

Elles sont utilisées avec des pressions de 0,8 à 10 bars.

2.9.3.1. Membranes hydrophiles

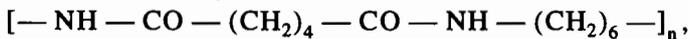
– *Membranes en polysulfone* : elles résistent à 120 °C, sont hydrophiles et ne contiennent pas d'agent mouillant incorporé. Leur taux d'absorption de protéines est faible. Elles peuvent atteindre des porosités de 0,1 µm. Leur résistance mécanique est bonne et sur le plan chimique, elles peuvent être utilisées pour les bases et acides faibles.



– *Membranes en copolymère acrylique* associées à un support Nylon, présentent une grande résistance mécanique et chimique. Elles sont stérilisables par rayonnements γ ou UV. Hydrophiles, elles peuvent atteindre une porosité de 0,2 µm.

– *Membranes en esters de cellulose* mélangés (acétate et nitrate de cellulose), ou en cellulose régénérée, ou tri acétate de cellulose, sont hydrophiles. Stérilisables en autoclave, leur porosité est de l'ordre de < 0,45 µm et leur volume de vide peut atteindre près de 80 %. Elles résistent bien aux acides et aux bases dilués et à certains solvants. Un test est toujours nécessaire.

– *Membranes en Nylon*



hydrophiles, présentent une résistance chimique convenable pour les solvants et les produits chimiques, ce qui les fait utiliser pour filtrer les échantillons pour analyses CLHP (chapitre 4.10). Les acides et bases concentrés détruisent ces membranes, ainsi que certains hydrocarbures halogénés. Elles ne sont pas autoclavables.

– *Membranes en fluoro-polymères (PVDF)* sont hydrophiles, résistent aux solvants utilisés en CLHP et sont autoclavables. *Les membranes en copolymère vinyle-acrylique* sont utilisées lorsque des mesures dans l'IR sont nécessaires, ce matériau permettant une bonne transmission. *Le chlorure de polyvinyle* présente un faible taux de cendres. Il est souvent utilisé pour l'analyse des particules de l'air et pour le comptage par scintillation.

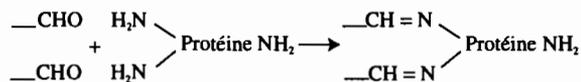
2.9.3.2. Membranes hydrophobes

– *Membranes en PTFE* (polytétra fluoro éthylène $\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ | \quad | \\ -\text{C} - \text{C}- \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$ pur, ou renforcé par une trame polypropylène) : elles résistent à tous les réactifs utilisés en analyse (acides y compris HF, alcools, amines, bases, esters, éthers, cétones...) à l'exception de HNO₃ concentré, le tétrahydrofurane, certains hydrocarbures halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou le chlorure de méthylène, et certains hydrocarbures (benzène, toluène, xylène). La résistance thermique est de 200 °C ou quelquefois plus. Des porosités jusqu'à 0,2 µm sont disponibles. Ces membranes sont utilisées pour les analyses du type CLHP, CG, PIXE, NAA, XRE¹...

– *Les membranes hydrophobes en polypropylène* [–CH(CH₃)–CH₂–]_n sont aussi utilisées, notamment en raison de leur haute stabilité chimique et thermique, pour les bases concentrées et les oxydants. Elles sont par contre déconseillées pour les acides nitrique et sulfurique.

2.9.3.3. Membranes diverses

– *Membranes à matrice liante* macro moléculaire en nitro-cellulose sont des membranes d'affinité à charge modifiée, ce qui permet d'obtenir des structures chimiques présentant une forte densité de liaisons chargées positivement ou négativement. L'affinité pour les macromolécules (polyamines, protéines, ac. nucléiques...) est forte. La fixation se fait en général par mode covalent :



Par contre, pour les éléments non spécifiques à petites molécules, les propriétés liantes sont faibles à inexistantes, ce qui est intéressant pour des séparations et purifications.

– *Membranes d'échange ionique* à matrice d'inclusion en polysulfone à forte capacité d'échange cationique (type H⁺) ou anionique (type Cl⁻) sont utilisées pour les traces de cations ou anions. Leur résistance mécanique est souvent améliorée par un support en polyester ou Nylon.

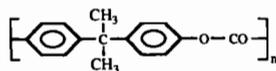
Des membranes en Nylon 6,6 présentent des groupements aminés et carboxyliques qui immobilisent les biomolécules.

Les membranes en Nylon 6,6 à forte densité de groupements ammonium quaternaire sont fortement cationiques et la charge positive est utilisable entre pH 3 et 10, ce qui permet d'immobiliser les produits chargés négativement.

– *Membranes métalliques* en argent, de porosité 5 à 0,2 µm, sont utilisées pour la fixation de cendres fines dans l'air (PORETICS).

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

2.9.4. Membranes « écran » à pores capillaires en polycarbonate



Elles sont isopores, optiquement transparentes, à surface lisse. Elles présentent une bonne résistance chimique, physique et mécanique. Leur pureté chimique les prédestine à l'analyse des éléments-traces et autres applications en microscopie optique et électronique. Elles sont biologiquement inertes, non hygroscopiques et leur tenue thermique permet de les utiliser jusqu'à 140 °C. Elles sont autoclavables, mais leur résistance aux solvants organiques est faible.

Elles sont fabriquées en soumettant un mince film de 10 µm d'épaisseur en polycarbonate à un flux de particules chargées dans un réacteur nucléaire ou un cyclotron à haute énergie. Les particules traversent la membrane en laissant des zones sensibilisées, dites « piste d'endommagement moléculaire ». Le nombre de zones par cm² dépend du temps d'exposition dans le réacteur. Une attaque par solvant permet d'obtenir des traces cylindriques uniformes. En combinant le temps d'irradiation du film avec la température et l'activité de la solution dissolvante, on peut produire des pores de taille précise entre 14 et 0,01 µm.

Ce type de membrane, à très faible taux de cendres et porosité cylindrique bien définie, est utilisé pour les analyses à basse énergie de α, β, par activation, la fluorescence X, CLHP, les observations au MEB¹, etc.

– Membranes à porosité calibrée de type « ANOPORE » sont obtenues par oxydation anodique de l'aluminium. Elles présentent une structure « nid d'abeille » régulière et des porosités pouvant atteindre 0,02 µm.

2.9.5. Utilisation des membranes

Le montage des membranes se fait à plat sur des supports en verre fritté (Fig. 6), des supports en inox, des dispositifs de micro filtration en ligne (Fig. 9), ou des dispositifs à usage unique directement adaptables à des seringues par exemple (Fig. 10). En principe, pour des volumes de liquide réduits (seringues de 1 à 50 mL), on utilise des membranes de 9 à 25 mm de diamètre avec, ou sans préfiltre, selon la charge de milieu. Pour des volumes de 300 mL, un diamètre de 47 à 90 mm est choisi. Au-delà de deux litres, il existe des diamètres de 142 à 293 mm avec supports spéciaux (coût élevé).

Il faut prendre garde, lors de l'incinération de certaines membranes comme les nitrates de cellulose, au comportement thermique de ces matériaux parfois instables à sec au-dessus de 200 °C et qui peuvent entraîner des pertes, ou accidents, par inflammation, flash, ou explosion.

Lors de la filtration des gaz, la résistance électrostatique des supports doit être prise en compte, les filtres pouvant se charger et provoquer des erreurs de pesée avec les balances électroniques. Un traitement sous émetteur α peut, après dépôt, régulariser cette étape de pesée.

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

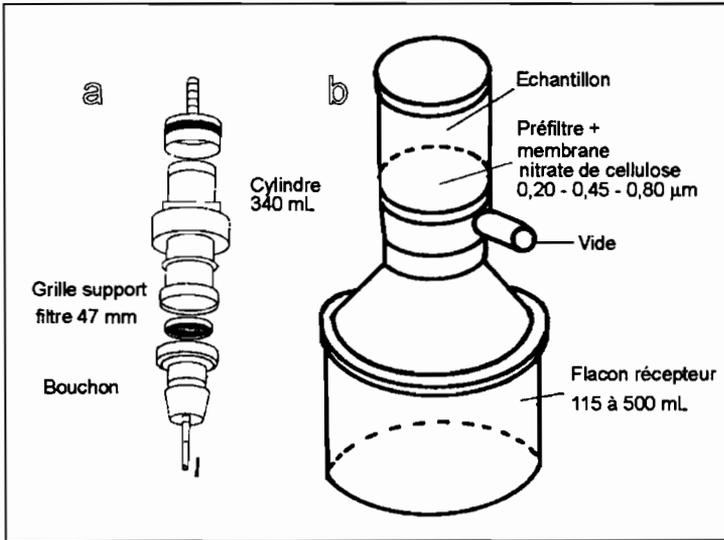


Fig. 9. — Deux dispositifs commerciaux de filtration sur membrane :
 a = système de filtration sous pression Millipore,
 b = dispositif de filtration sous vide à usage unique en Nalgène (Sartorius).

Le comptage de particules retenues sur la membrane est facilité par la couleur du support. On trouve, pour une même qualité, des surfaces blanches, noires ou vertes quadrillées à 3,1 mm.

Les propriétés optiques des membranes sont importantes pour l'observation des particules au microscope optique en lumière directe ou incidente. Si l'indice de réfraction de la membrane est identique à celui du réactif d'immersion, la membrane devient optiquement transparente. Par exemple, les membranes en nitrate de cellulose – indice de réfraction 1,50 – sont rendues transparentes, sans changement de structure des pores, par des liquides ayant un indice de réfraction convenable comme l'essence de Santal ou l'huile d'immersion; les acétates de cellulose $n_D = 1,47$ sont rendus transparents par l'huile de paraffine, la cellulose ou le polyamide régénérés par l'huile d'immersion...

Dans le cas où la présence de produits pathogènes nécessite une stérilisation, celle-ci sera effectuée en autoclave à 120 °C si la stabilité thermique le permet ou à défaut, sous rayonnement γ ou UV. L'observation par fluorescence permet de différencier les produits minéraux et ceux d'origine biologique (bio-molécules).

Les produits marqués ^{14}C ou ^3H peuvent être comptés directement sur les filtres mis en contact avec le liquide scintillateur (hydrocarbures aromatiques). Pour cette utilisation, le support devra être soigneusement testé.

Certaines matrices, dont le seuil de coupure est très bas, permettent de séparer les colloïdes, mais aussi des substances à haut poids moléculaire, ce qui peut être gênant. Par contre, si cette propriété est recherchée, certaines membranes sont susceptibles de concurrencer les méthodes de dialyse classiques ou sur gel, en permettant de travailler sur de très faibles volumes et d'obtenir huit

seuils de coupures entre 1 000 et 100 000 Daltons¹. La technique d'ultrafiltration a l'avantage de ne pas diluer les échantillons, de permettre la concentration de l'une des phases et d'être beaucoup plus rapide que la dialyse.

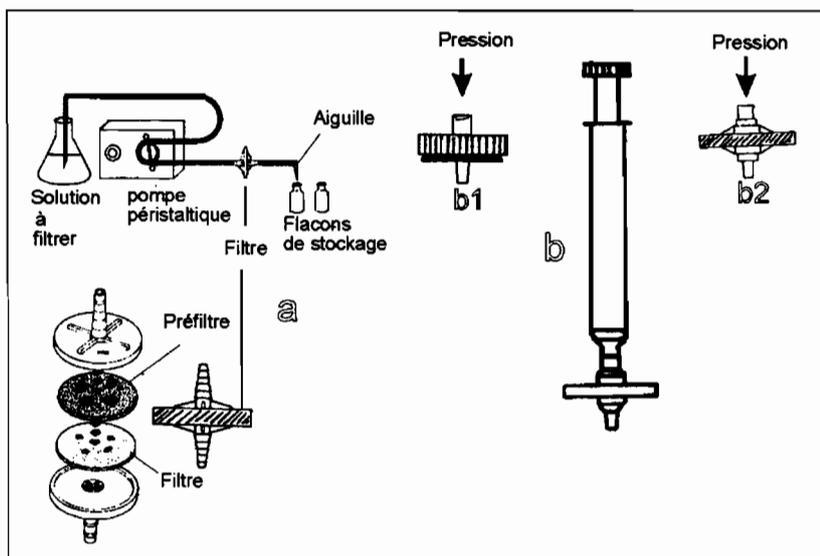


Fig. 10. — Micro-dispositifs de filtration sur membrane :

a = micro filtration en ligne (usage unique),

b = filtres pour seringue :

b1 = sur support,

b2 = à usage unique (Gelman, Millipore, Sartorius, Lida²...).

2.10. Adjuvants de filtration

Ils sont de moins en moins utilisés en analyse sur de faibles volumes où l'on préfère les préfiltres, moins contaminants. Pour les gros volumes de filtration, ils présentent cependant un intérêt indiscutable.

— Les pâtes d' α -cellulose très pures à 99,99 % peuvent être ajoutées à des milieux difficiles à filtrer en retenant les particules grossières loin de la surface filtrante et en limitant le colmatage. On conserve ainsi une vitesse de filtration suffisante et une porosité de l'ensemble. Toutefois, la rétention dans la masse de fibres peut être importante et exiger des volumes de lavage trop importants (0,5 g de pâte sèche, en tablette, pour 200 mL de solution par exemple).

Les cotons de verre, ou quartz, composés de fibres de 3 μ m de diamètre, sont très intéressants pour préfiltrer des milieux gazeux ou liquides. Le risque de relargage de fibres demande de recourir éventuellement à une filtration finale sur un organe de filtration dont le diamètre de coupure est bien défini.

1. 1 Dalton = unité de masse atomique = $1,66024 \times 10^{-24}$ g.

2. Voir adresses en annexe 6.

Les cotons de polypropylène, très résistants chimiquement, permettent d'obtenir des filtrats très rapidement, pratiquement exempts de fibres.

Des milieux purifiés comme les *Celite*, *Celatom*, *Diatomite*, *Kieselguhr*, *Super-Cel* ont des puretés de 95 % environ en silice. Ils sont issus de terre de diatomées ou terre d'infusoires, traitées aux acides et séparées par granulométrie. Les *Perlites* sont des silicates d'alumine, les *Floridin* et terre de *Fuller* sont des kaolins très purs qui conservent leur structure jusqu'à 130 °C.

Les charbons actifs sans phosphore (l'activation se fait souvent par des vapeurs d'acide phosphorique à haute température), sont utilisés pour purifier et décolorer les extraits contenant des matières organiques. Celles-ci sont piégées dans les pores du charbon. Ces charbons sont souvent montés dans les colonnes de purification de l'eau permutée. Par exemple, les systèmes de production d'eau ultra-pure (*Millipore*) emploient des colonnes d'ultra-filtration et de charbon actif selon les contraintes imposées par l'usage de méthodes comme l'HPLC ou la filtration des réactifs...

Les tamis moléculaires sont souvent employés pour séparer des systèmes gaz-gaz en analyse (séchage gaz). Ce sont des aluminates synthétiques à structure tridimensionnelle en cages à cavités interconnectées (Fig. 2). Ces tunnels et pores à structure définie à l'échelle de l'angström permettent de piéger des composés gazeux, ou liquides, à structure moléculaire pouvant pénétrer dans des pores de 3 Å, 4 Å, 5 Å, 10 Å et de type 13 X (*Linde molecular sieves*). Les molécules H₂O, CO₂, H₂S, les mercaptans, NH₃... peuvent ainsi être retenus. Ces zéolites synthétiques sont régénérables par chauffage.

2.11. Systèmes d'extraction, filtration et purification des liquides

Les analyses sur un grand nombre d'échantillons ont amené les constructeurs à fabriquer des ensembles de filtration adaptés à la diversité des utilisations et des organes de filtration :

- des systèmes de filtration sous vide poussé contrôlé sont disponibles pour des volumes pouvant atteindre plusieurs litres et peuvent être montés en parallèle (rampes de filtration – unités multipostes);

- des systèmes en acier inox permettent l'application de pressions élevées pour accélérer la vitesse de filtration et éviter le dégazage de certains échantillons;

- les porte-filtres à seringue permettent des filtrations sous pression par injection ou sous vide par aspiration pour des volumes limités.

À côté de ces systèmes de filtration, les nécessités de la robotisation et des techniques fines analytiques (CLHP, chromatographie et électrophorèse capillaire...), ont conduit à développer des gammes d'unités de filtration ou purification, à usage unique pour éviter toute contamination. Ces unités peuvent être utilisées en faisant intervenir la pression ou le vide, mais aussi la centrifugation. Elles sont d'un usage quasi universel si on sait adapter les tubes de purification de phases disponibles et les systèmes de filtration.

La centrifugation se fait directement dans des tubes montés dans des rotors à godets pivotant à l'horizontale ou des bols angulaires. Le champ de force centrifuge est de l'ordre de 3000 à 5000 g et permet de sédimenter les colloïdes et les macro molécules mono ou polydispersées.

2.11.1. Matériels pour micro-filtration par centrifugation

– Matériels Prep-set (Hamilton)

Préparation des échantillons par dissolution, désintégration aux ultrasons, sédimentation, filtration, centrifugation, extraction solide-liquide, extraction liquide-liquide. La méthode est manuelle. Elle met en œuvre : des tubes de 50 mL en polypropylène fermés à vis, un portoir d'échantillons, des billes au carbure de tungstène ou en acier inox, des cylindres porte-filtre.

L'échantillon est placé dans le tube polypropylène avec une bille et le réactif d'extraction. Après fermeture étanche, l'ensemble est agité par retournement des portoirs (10 échantillons). Après réduction de la suspension, on introduit le cylindre porte-filtre dans le tube de broyage. Le liquide traverse le filtre choisi en fonction de sa porosité (Fig. 11a).

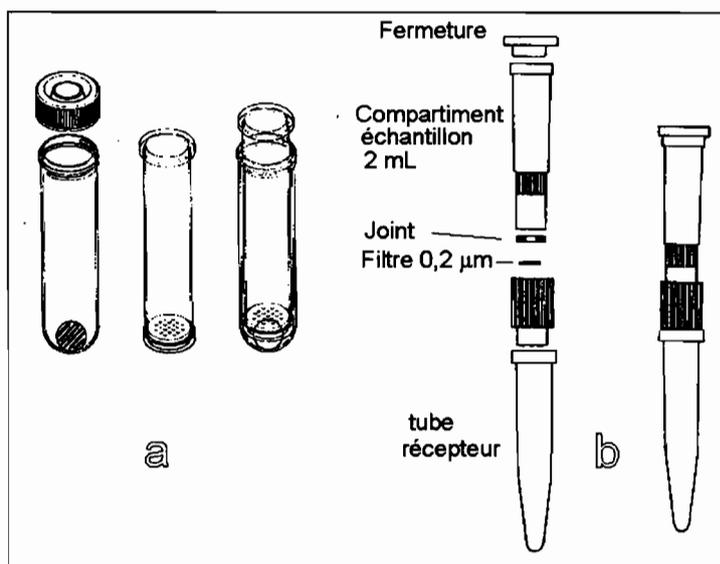


Fig. 11. — Dispositifs de préparation avec micro-filtration par centrifugation :
a = PREP-SET (Hamilton),
b = microfiltre Schleicher et Schüll.

– Micro-filtre (Schleicher et Schüll)

Ce matériel est réutilisable après changement du filtre de 9 mm de diamètre (Fig. 11b). Il est utilisé pour ultra-filtrer les échantillons pour CLHP, TLC, CG (chapitres 2.8 à 2.10)... La centrifugation à 3500 tours par minute peut être remplacée par une seringue de type *Luer*. On peut utiliser des filtres hydrophiles (esters, nitrate ou acétate de cellulose, cellulose régénérée...) ou hydrophobes PTFE. Les porosités disponibles sont de 12, 10, 5, 1, 0,45 et 0,20 µm.

Système Centriprep (Amicon) de séparation avec centrifugation

Ce matériel (Fig. 12) permet la purification, la concentration et le dessalage avec deux seuils d'arrêt 10 kD ou 30 kD. La centrifugation est effectuée à

3000 g. On peut opérer deux ou trois centrifugations successives. Le volume final de la phase concentrée est de l'ordre de 0,5 mL. Il existe également d'autres systèmes performants du même type, comme *Ultrafree MC* de Millipore bien adapté aux faibles volumes, avec des seuils de coupure entre 10 kD et 300 kD.

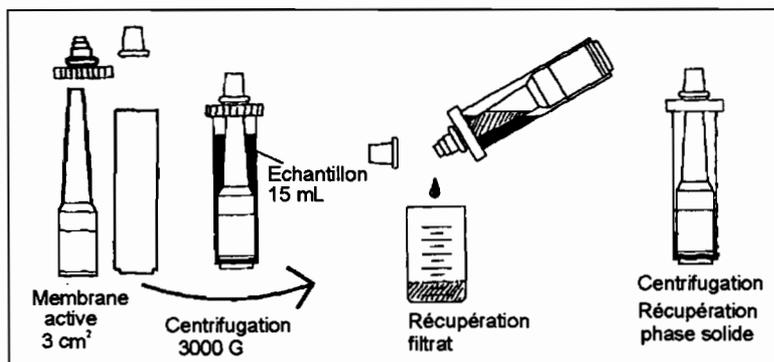


Fig. 12. — Système de préparation CENTRIPREP (Amicon)

– Système Microsep (Filtron) avec centrifugation

Ce matériel (Fig. 13) dispose d'éléments pour huit seuils de coupure (poids moléculaire 1 kD, 3 kD, 10 kD, 50 kD, 100 kD, 300 kD, 1 000 kD). La centrifugation est opérée dans une centrifugeuse à rotor angulaire 45 ou 34° à 5000 g.

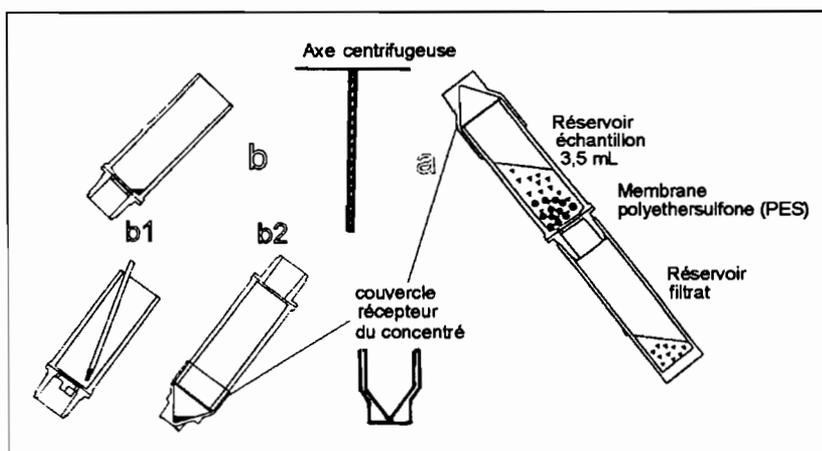


Fig. 13. — Système MICROSEP (Filtron) :

a) filtration,

b) récupération du concentré : avec une micropipette (b1), dans le couvercle récepteur (b2).

- Dispositif de séparation par centrifugation avec membrane polysulfone Millipore-WATERS à seuil de coupure de 10 kD ou 30 kD

L'échantillon (jusqu'à 20 mL) est soumis à une centrifugation horizontale à 2500 g. La membrane est orientée parallèlement à la direction de la force centrifuge, ce qui empêche son colmatage. Les molécules de taille inférieure au seuil de coupure de la membrane passent au travers et sont collectées dans le tube de filtrat. Les macromolécules et/ou particules sont collectées à la base du tube support de membrane.

On peut les utiliser entre pH 1 et 14, jusqu'à 50 °C; leur résistance aux solvants est limitée.

- Unité d'ultrafiltration millipore pour micro-échantillons

Une force centrifuge de 2000 g est appliquée à six micro-tubes de 1,5 mL (Fig. 14a) comportant un tube interne avec des membranes Durapore 0,22 µm ou 0,45 µm ou des membranes en polysulfone avec trois degrés de coupure : 10 kD, 300 kD, 100 kD.

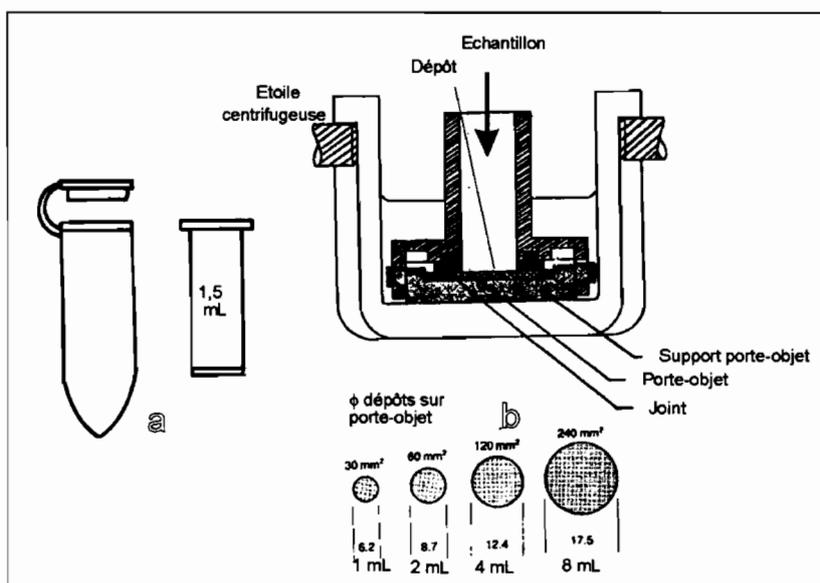


Fig. 14. — a = unité d'ultrafiltration millipore pour micro échantillons (membranes micro poreuses Durapore hydrophile ou cellulose régénérée).
b = chambre Hettich de préparation pour la minéralogie.

- Chambre à usage unique Hettich pour l'étude du solide

L'échantillon en suspension est déposé dans la chambre échantillon (Fig. 14b) et centrifugé à 6000 tours par minute. Quatre chambres de 1 à 8 mL permettent de recueillir, sur une membrane quadrillée ou une lame en verre porte-objet, le sédiment en couche fine homogène. Le liquide excédentaire est aspiré à la pipette ou récupéré par basculement si le sédiment est bien adhérent.

2.11.2. Matériels de filtration par faisceau de fibres creuses

Le système *Mediakap* est utilisé pour la filtration en ligne des réactifs à $0,2 \mu\text{m}$ au travers d'un faisceau de fibres creuses hydrophiles en esters de cellulose. Une fibre hydrophobe de $0,2 \mu\text{m}$ permet de faire passer les bulles d'air stérile. L'ensemble fonctionne sous une pression de 2 à 3 bars. La gamme de matériels (Fig. 15a) permet de filtrer des volumes de 50 à 200 mL.

Pour les faibles volumes, on préfère le système *Dynagard* basé sur l'utilisation d'une fibre creuse poreuse montée dans un embout de seringue type LUER (Fig. 15b). Deux qualités de fibres sont disponibles :

- fibre hydrophile ester de cellulose (filtration solutions aqueuses);
- fibre hydrophobe polypropylène (filtration solvants organiques).

Dans chaque qualité, des porosités de $0,20$ et $0,45 \mu\text{m}$, ainsi que des surfaces de filtration de $0,8 \text{ cm}^2$ (pour des volumes de 5 mL), et $3,9 \text{ cm}^2$ (pour des volumes de 25 à 100 mL) sont disponibles. Le système peut fonctionner en aspiration ou en injection. Il s'adapte particulièrement bien aux dosages par CLHP...

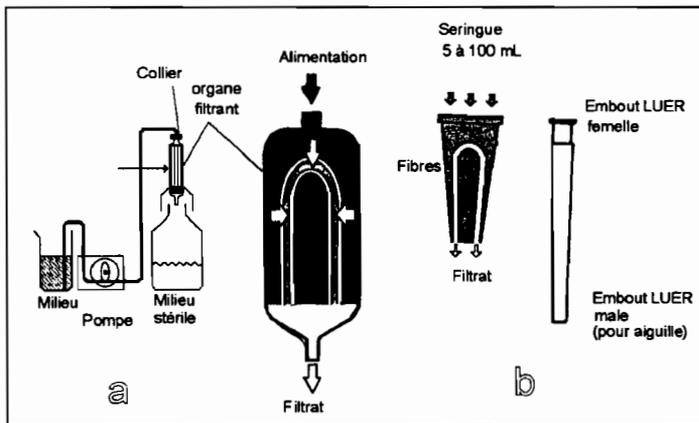


Fig. 15. — Systèmes de filtration à faisceau de fibres creuses :
 a = *Mediakap* Merck,
 b = embout de seringue système *Dynagard*.

2.11.3. Filtration avec chimie de phase

D'autres systèmes destinés à la préparation de micro-échantillons mettent en œuvre simultanément la filtration sous pression ou sous vide, et des techniques de purification de phases sur des extraits, minéralisats ou distillats (dispositifs sur seringue, sous vide, multi-échantillons...).

Les extractions liquide-solide et liquide-liquide sont des techniques utilisées dans la détermination des résidus de pesticides¹ dans les sols.

1. WATERS-MILLIPORE SEP-PAK

Alumine β – pesticides – herbicides

Alumine α – herbicides

Silice – pesticides

Florisil – pesticides – herbicides

cyanopropyl CN pesticides

C 18 traces organiques dans l'eau

Accell plus CN composés cationiques

Accell Plus QMA composés anioniques

DIOL éléments traces dans l'eau

Les mécanismes de rétention sont influencés par l'action combinée des molécules à extraire, de la matrice de l'échantillon, de la phase d'extraction (solvant) et de la phase stationnaire (rétention-adsorption et élution sélectives).

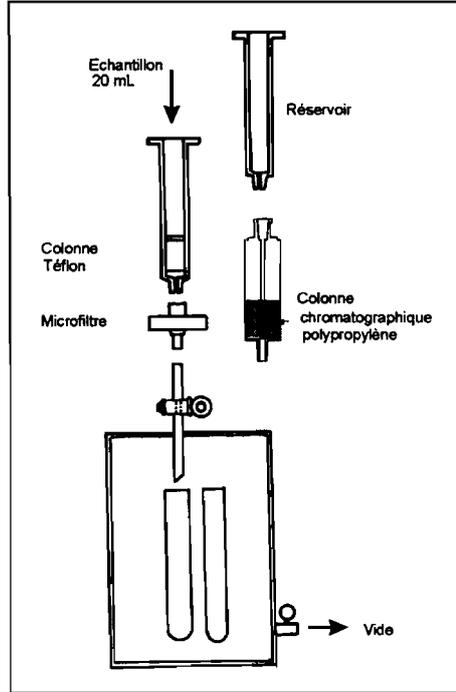


Fig. 16. — Micro-filtration et purification sur colonne.

Les phases sélectives stationnaires sont des supports non polaires, semi-polaires ou des échangeurs d'ions fortement polaires. Elles sont montées dans des tubes permettant un couplage direct sans adaptateur.

Après mise en solution, on peut, soit adsorber la substance à doser sur la phase stationnaire ce qui permet leur séparation de la matrice, soit adsorber la matrice sur la phase stationnaire.

Les cartouches SEP-PAK (Waters-Millipore), EXTRA-SEP (Lida), Adsorbex (Merck...) sont des minicolonnes jetables, fonctionnant sur le principe de la chromatographie liquide. Elles contiennent des remplissages analogues à ceux utilisés en CLHP (Cf. chapitre 2.8) pour retenir les composants intéressants ou au contraire piéger les produits interférant avant injection de l'échantillon purifié. L'extraction sur phase solide stationnaire est rapide, efficace, et permet l'intégration aux systèmes robotisés (Cf. chapitre 2.10) sans difficulté, tout en conservant la possibilité d'intervention manuelle limitée pour de petites séries (Fig. 16 et 17).

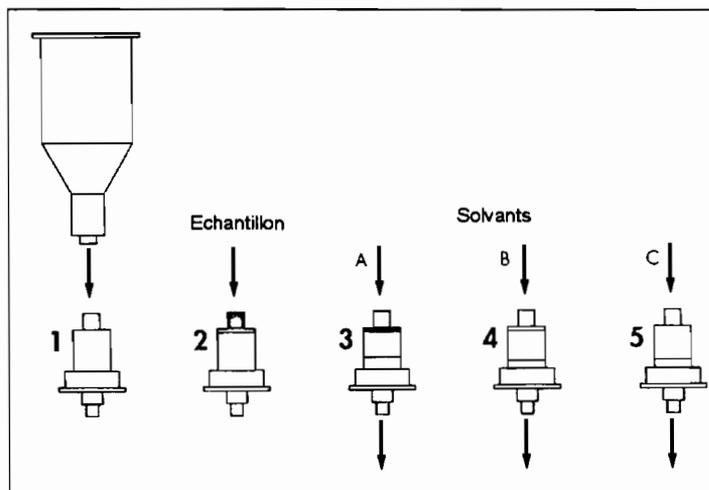


Fig. 17. — Exemple de micro-séparation de composés par élution (système Waters-Millipore) :

- 1 = conditionnement avec de l'eau ou un tampon,
- 2 = adsorption soluté,
- 3 = lavage pour élimination interférences,
- 4 = élution du composé 1,
- 5 = élution du composé 2...

Ces colonnes peuvent servir de phase de stockage pour éviter le transport d'échantillons volumineux, par exemple concentrats d'eau pour l'envoi aux laboratoires. Les micro-colonnes après élution sont utilisées pour les déterminations par CLHP, CG, MS, RIA, IR, UV, AA¹ ...

3. Membranes poreuses : dialyse, électrodialyse, EUF, osmose

Les systèmes d'ultrafiltration sur filtres classiques « en épaisseur » ou membranes, font appel à un champ de gravité simple (ou des forces centrifuges) et à des gradients de pression pour forcer le passage des particules au travers des surfaces de séparation. Toute particule en suspension, ou macromolécule, inférieure au seuil de coupure, passe au travers du filtre avec le liquide porteur.

Dans les systèmes de dialyse, les substances (colloïdes, micelles, molécules ou ions) diffusent au travers d'une membrane semi-poreuse. Le coefficient de diffusion varie avec la dimension, la nature, la forme des particules, leur masse moléculaire et bien entendu, avec la porosité de la membrane et son épaisseur. On peut donc, en théorie, effectuer des séparations sommaires par poids moléculaire. Toutefois, il faut savoir que la masse moléculaire n'est significative d'une substance que s'il y a iso-molécularité, ce qui n'est pas toujours le cas dans les systèmes naturels où les macromolécules peuvent être polydispersées. La masse moléculaire n'a alors plus de sens, en tant que telle, sinon pour

1. Voir abréviations en annexe 2.

différencier des entités moléculaires dont les constituants sont des mélanges de mono et polymères d'une ou plusieurs substances et pour en évaluer l'évolution dans des conditions données.

La dialyse permet alors de mettre en évidence des composés macromoléculaires et des substances colloïdales que l'on peut définir comme des systèmes dispersés complexes de dimensions sub-microscopiques (< 100 nm environ).

3.1. Dialyse

3.1.1. Principe

Le solvant (Fig. 18), en général de l'eau, s'enrichit au contact de la solution à dialyser en la substance présentant le plus haut coefficient de diffusion autorisé par la porosité de la membrane. On peut ainsi purifier une substance à forte masse moléculaire en éliminant les petites molécules ou les ions qui vont passer au travers de la membrane-diaphragme. Les macromolécules et micro-organismes (protéines, bactéries...) restent piégées. Le phénomène s'arrête quand les concentrations des solutions de part et d'autre de la membrane deviennent égales. La méthode ne convient donc pas aux solutions trop diluées. Les particules trop importantes, dont le diamètre dépasse celui des pores des membranes-diaphragme intermédiaires inter-phases, ne peuvent être séparées sans augmenter la taille des pores. La dialyse permet de concentrer une solution de macromolécules, de dessaler une solution, de doser des éléments dans des extraits troubles, de changer de tampon par diffusion...

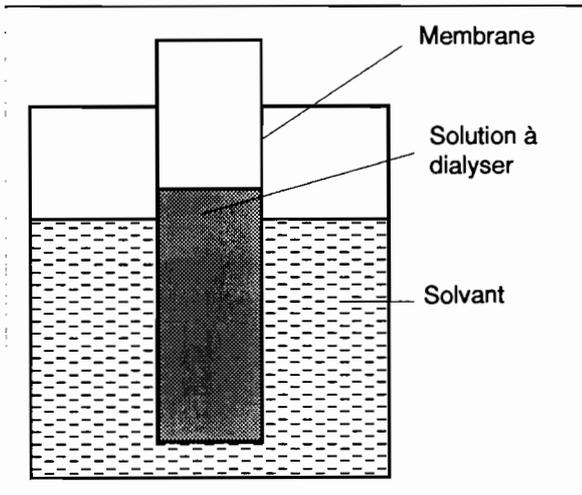


Fig. 18. — Principe de la dialyse.

Plus la membrane est fine et la différence de concentration importante, plus l'opération est rapide et efficace. Cette membrane ne peut assurer un seuil de coupure très strict en raison d'une part de son hétérogénéité, les pores étant

plus ou moins irréguliers autorisant le passage de molécules de tailles légèrement différentes, et d'autre part, par suite de phénomènes de sélectivité liés à la charge ionique (membranes sélectives positives, ou négatives), ou à des différences de solubilité au sein de la membrane... Les électrolytes à bas poids moléculaires, les acides et bases organiques, les sucres, les aminoacides libres en solution diffusent rapidement au travers des membranes; par contre, les éléments donnant des solutions colloïdales peu diffusibles ne peuvent être séparés qu'en jouant sur la porosité des membranes : tanins, dextrines, polyholosides, protéines, enzymes...

Certains composés minéraux en solution dans le milieu à dialyser peuvent, au cours de l'opération, se modifier et précipiter en donnant des solutions colloïdales : hydroxydes de fer, d'aluminium, silice...

La dialyse étant lente, les composés peuvent aussi se modifier sous l'influence de l'hydrolyse ou de sollicitations biochimiques. Pour limiter ces phénomènes, on est amené à utiliser des tampons et des produits protecteurs antiseptiques.

Pour diminuer le temps de dialyse, on utilise des surfaces de membrane aussi élevées que possible par rapport au volume d'échantillon et une température compatible avec la stabilité des produits et des membranes, l'agitation moléculaire s'élevant avec la température.

3.1.2. Membranes de dialyse

Ces membranes sont très fines pour permettre une diffusion relativement rapide et présenter des pores dont le diamètre permet des seuils de coupure en masse moléculaire.

La Cellophane est un dérivé de la viscosse, sous-produit du traitement de la cellulose par la soude. Son épaisseur est de l'ordre de 0,02 mm et le diamètre des pores d'environ 25 nm. Sa résistance chimique, mécanique et thermique est faible, même lorsqu'elle a reçu des additifs qui en accroissent les performances.

Les fibres creuses en cellulose régénérée sont conservées humides en milieu aqueux en présence de glycérine ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) ou de polyéthylène glycol pour en conserver la souplesse et quelquefois remplies de myristate d'isopropyle [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] pour éviter des déformations par aplatissement. Pour éviter une dégradation biochimique (attaque de micro-organismes cellulolytiques), on peut ajouter un inhibiteur (composés réducteurs sulfurés ou sulfités, azide de sodium à 0,05 % (Na N_3), benzoate de sodium à 1 % ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$) ou formaldéhyde dilué HCHO). Ces membranes peuvent aussi retenir des éléments en traces. Lors de la mise en service, elles doivent être traitées à l'EDTA et rincées à l'eau. La résistance aux solvants (hydrocarbures, hydrocarbures halogénés, alcools, cétones, esters...) des celluloses régénérées est satisfaisante. Certains acides organiques dilués à 25 % peuvent être utilisés, mais les acides inorganiques HCl , HNO_3 , H_2SO_4 et les bases fortes sont prohibés.

Les esters de cellulose, sans traces de métaux, exempts de sulfite et de glycérol, présentent un choix plus limité pour les solvants et sont instables en présence d'acides inorganiques et de bases fortes même dilués à 1 mol (H^+/OH^-). L^{-1} . Ils sont conservés dans de l'EDTA à 0,05 %, à 4 °C et peuvent

être utilisés jusqu'à 37 °C. Le pouvoir de coupure (MWCO)¹ de ces membranes cellulósiques varie de 1000 à 50000 D soit : 1, 2, 3, 5, 6 à 8, 10, 12 à 15, 25 et 50 kD. Exceptionnellement, on trouve des coupures à 0,5 kD et 100 kD. La précision est du même ordre que celle des séparations sur gel.

Les membranes pour l'ultrafiltration (2.9 ci-dessus) beaucoup plus résistantes mécaniquement, mais plus épaisses en général, peuvent être utilisées si leur porosité convient aux types de séparation envisagés. Les membranes dérivées de la cellulose (régénérée, esters, acétate, nitrate de cellulose...) sont couramment utilisées, ainsi que les membranes en polymères très résistantes chimiquement. On utilise aussi des fibres semi-perméables qui présentent une très large surface de diffusion. Leur conservation doit se faire en milieu humide en présence de bactéricides pour éviter leur dégradation biochimique.

Les fibres creuses en verre poreux sont actuellement peu utilisées pour les sols et réservées à des usages médicaux (rein artificiel par exemple). Les seuils de coupure sont moins diversifiés qu'avec les autres types de membranes. Les plaques-diaphragmes en verre poreux permettant une « diffusion libre » dans le liquide au travers de pores de 1 à 2 μm sont aussi utilisées dans les matériels analytiques.

3.1.3. Appareillages pour la dialyse

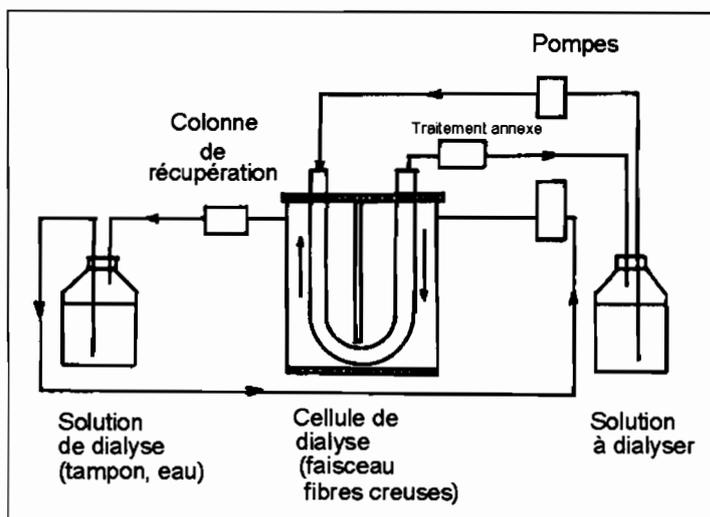


Fig. 19. — Dialyse rapide à contre-courant. Le recyclage du fluide et le contrôle du rétentat sont effectués par une pompe péristaltique.

Les appareils de dialyse à usage analytique doivent permettre de maintenir la concentration dans le solvant, de la substance diffusante à une basse valeur. Ceci est obtenu soit en renouvelant constamment le solvant par des circuits

1. MWCO = Molecular Weight Cut Off.

dialyse – contre-dialyse dans le même sens (système Technicon, Cf. chapitre 2.10) ou à contre-courant (Fig. 19), soit en introduisant l'échantillon dans un grand volume de solvant afin de minimiser les concentrations relatives au niveau des surfaces de diffusion au besoin avec un système multi-échantillons à circulation (Fig. 20). On peut ajouter au solvant des résines échangeuses d'ions pour fixer les ions passant dans le compartiment

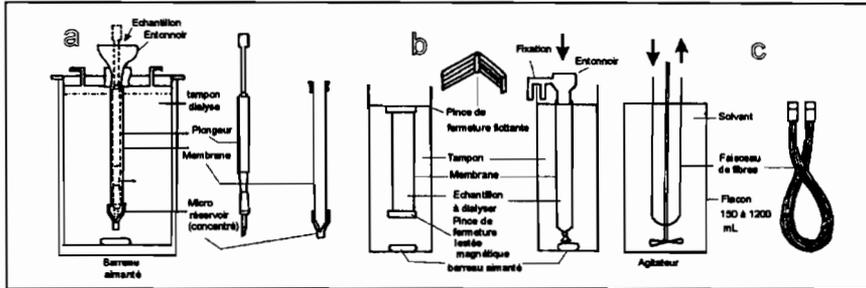


Fig. 20. — Matériels divers pour la dialyse

a = Système micro-Prodicon

Concentration verticale avec accumulation du concentré par gravité. L'épaisseur du film à dialyser est d'environ 2 mm grâce au plongeur en Téflon. La mise sous vide du compartiment solvant évite toute diffusion par osmose.

Coupure PM = 10, 15, 30 kD

Capacité : 0,05 à 40 mL

Vol. maxi Ech. : 30 à 120 mL

Vol. Tampon : 500 à 2 000 mL

b = tube-membrane de dialyse (SPECTRA/POR) en cellulose régénérée ou ester de cellulose (pouvoir de coupure 0,5 kD, 1 kD, 3,5 kD, 8 kD, 10 kD, 15 kD, 25 kD, 50 kD)

c = séparateur à fibre creuse (BIO-RAD, SPECTRA-POR...) pour milieux à dialyser (0,5 mL à 5 litres)

Fibres creuses en cellulose régénérée ou acétate de cellulose (A ou C), ou silicone polycarbonate. Diamètre 150 à 200 μm . Épaisseur 10 à 40 μm . Coupures 1 kD, 6 kD, 9 kD.

3.2. Électrodialyse

3.2.1. Principe

C'est une technique rapide de séparation par dialyse qui permet d'extraire les ions d'un milieu liquide sans modification des phases. Sous l'influence d'une charge électrique continue, les ions d'une solution sont transférés dans une autre solution dont une membrane assure la séparation. Les ions positifs vont vers la cathode et les ions négatifs vers l'anode.

La présence de la membrane semi-poreuse ralentit la diffusion. Celle-ci est liée à l'épaisseur de la membrane, à la tortuosité des pores et à leurs interconnexions, à la passivité chimique du support. Cette technique est plus rapide que la dialyse simple et peut permettre : soit de purifier un échantillon de sol, soit au contraire de récupérer les ions extraits et passant au travers des membranes pour en effectuer le dosage.

Cette fraction peut représenter, sous des conditions d'analyses définies, des substances présentes dans la solution du sol facilement extractibles et liées à la fourniture de nutriments ou de substances libérées plus lentement à partir de la phase échangeable et moins facilement disponibles pour les plantes. L'électrodialyse est aussi utilisée pour déminéraliser les eaux naturelles et les eaux de mer.

Pour ne pas provoquer d'altération, il faut éviter une élévation trop forte de la température, contrôler les variations d'intensité et voltage en cours de dialyse (la composition du milieu pouvant varier en fonction des vitesses relatives de diffusion des ions entraînant des gradients de concentration en électrolyte et des modifications du pH), maintenir en agitation le compartiment central pour limiter l'effet des colloïdes, renouveler l'eau en permanence au niveau des membranes dans les deux compartiments externes, enfin de corriger les changements de pH liés au transport des ions H^+ et OH^- et d'éviter la floculation de certains éléments.

3.2.2. Appareils d'électrodialyse

Les appareils les plus simples sont les systèmes statiques à une membrane (Fig. 21a). Ces appareils sont peu utilisés actuellement en analyse.

Les appareils analytiques sont le plus souvent composés de modules d'électrodialyse à deux membranes. Ils comprennent trois compartiments isolés entre eux par deux membranes M_1 et M_2 (Fig. 21b). Le compartiment central (1) reçoit l'échantillon à dialyser, une suspension de sol par exemple. Il est muni d'un agitateur pour homogénéiser en permanence cet échantillon et d'une résistance chauffante avec thermostat pour maintenir, tout au cours du traitement, une température constante.

Les compartiments (2) et (3) contiennent les électrodes qui sont appliquées à proximité de la face « aval » des membranes. Ces électrodes sont composées de grilles de platine ou d'acier inox, carbone ou titane. Les deux compartiments sont alimentés en permanence avec de l'eau permutée et les fractions séparées (anions – cations) sont recueillies en dessous pour dosage ultérieur.

Un générateur de courant continu permet d'alimenter les électrodes dans des conditions définies de voltage et intensité en fonction de la concentration, des effets de diffusion et des transports par convection. Un rhéostat permet de moduler tension et intensité, mesurées par un voltmètre et un micro-ampère-mètre (9 mA à 5 A, 30 à 5 000 V).

Quand la suspension à électrodialyser est fortement conductrice, l'intensité du courant est assez importante, puis s'abaisse jusqu'à atteindre une valeur sensiblement constante qui indique que l'équilibre est atteint, c'est-à-dire que la teneur en ions du compartiment central s'est appauvrie progressivement au profit des deux compartiments latéraux (2) et (3), selon une loi de variation de concentration (C) en fonction du temps :

$$C = C_0 - k \eta it$$

C_0 = concentration initiale
 i = intensité du courant
 k = constante de vitesse
 η = rendement
 t = temps

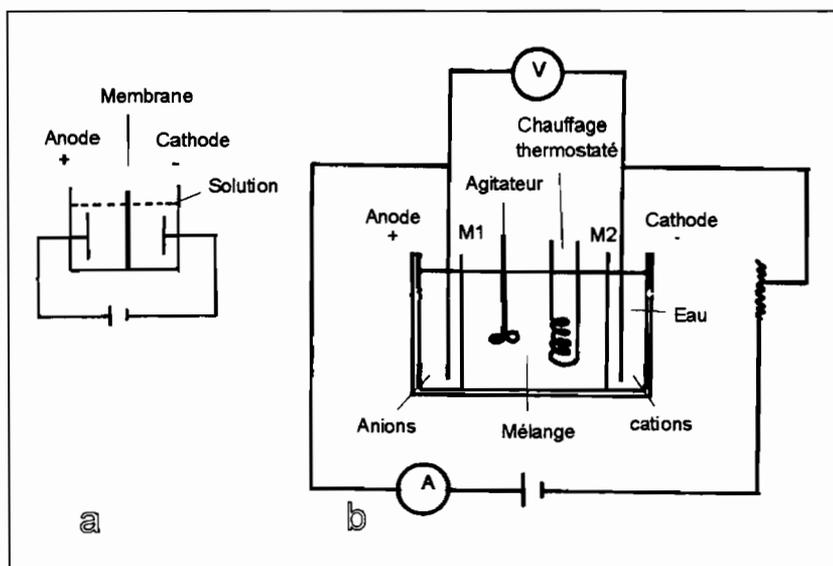


Fig. 21. — Électrodialyseurs :
 a = à une membrane,
 b = électrodialyseur statique en deux membranes verticales (type PAULI).

On peut réaliser ces opérations à tension constante (l'intensité décroît jusqu'à disparition des ions extractibles). Il peut se produire, en fin de cycle, des phénomènes de rétro-diffusion si les chambres annexes n'ont pas été placées sous vide. On peut aussi opérer à intensité constante, la quantité d'ions extraits du compartiment central étant maintenue constante en fonction du temps. Dans ce cas, la différence de potentiel ne peut dépasser le maximum autorisé par le générateur de tension. On atteint ainsi rapidement le maximum en évitant des diffusions parasites.

Une forte différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule d'électrodialyse peut amener une élévation de la température de la solution, nécessitant la thermorégulation de la chambre échantillon en fonction de la résistivité des solutions. On peut observer des phénomènes de polarisation au voisinage des membranes qui assurent la régulation spatiale des ions déplacés par le champ électrique.

Les gros ions peuvent s'accumuler sur la membrane et atteindre la saturation (concentration limite). On maintient donc une agitation permanente et un renouvellement constant de l'eau dans les compartiments latéraux. Les membranes à perméabilité sélective permettent de concentrer certains ions dans les compartiments latéraux. Un inconvénient de ce type de dialyseur, comme de l'EUF (3.2.4 ci-dessous), réside dans les changements de pH au voisinage des électrodes qui peuvent entraîner certaines précipitations gênantes. C'est pourquoi un système plus complexe a été proposé dans le cas des solutions de sol (Doulbeau, 1991)

3.2.3. Les membranes d'électrodialyse

Les membranes utilisées en électrodialyse sont identiques à celles de dialyse (3.1.2 ci-dessus).

Les membranes neutres permettent de séparer les petits ions des grosses molécules. Elles sont en acétate de cellulose, nitrate de cellulose, cellulose régénérée, Cellophane, fibre de verre... Ces membranes peuvent être dégradées par « empoisonnement », par suite de réactions avec les molécules pouvant passer au travers des pores ou par colmatage à la suite de variations de pH...

Les membranes à perméabilité sélective peuvent être cationiques ou anioniques, hydrophiles ou hydrophobes (par greffage de film à groupements chargés). Les contre-ions (ions de signe opposé à celui du site) peuvent se déplacer librement dans la membrane, alors que les co-ions (ions de même signe que le site) sont repoussés électrostatiquement. Leur épaisseur est de 100 à 500 μm et leur résistance est améliorée par l'addition d'une trame support.

Certaines membranes sont amphotères ou composées de deux couches accolées ou mélangées (piézo-dialyse).

3.2.4. Electro-ultrafiltration (EUF)

Cette technique, développée dans l'analyse de sol principalement par Nemeth (1979, 1985), est directement dérivée de l'électrodialyse et l'appareillage est, à quelque nuance près, un électrodialyseur à deux membranes. Des dispositifs de régulation automatique, la possibilité de recueillir les fractions isolées sur deux carrousels pouvant comporter plusieurs tubes (anions-cations) permettent de réaliser facilement les cycles d'extraction recommandés pour cette technique depuis 1980 (lors du premier symposium international sur l'EUF), c'est-à-dire :

l'EUF I : 0 à 10 ou 30 minutes à 200 V (≤ 15 mA) à 20 °C
 et l'EUF II : 30 à 35 minutes à 400 V (≤ 150 mA) à 80 °C.

On utilise ces variations de température et de potentiel pour définir les fractions EUF qui sont liées à la concentration des nutriments dans la solution du sol.

a) La fraction obtenue à 20 °C sous 200 V pendant 10 minutes peut par exemple, être corrélée avec les teneurs actuelles (en NPK) de la solution du sol, mais ne donne aucune assurance sur le maintien de ces valeurs au cours du cycle végétatif.

b) En maintenant l'échantillon pendant 30 minutes dans ces conditions, on a, pour une espèce de plante donnée, des résultats proches des éléments dits « assimilables » ou plutôt extractibles dans un réactif.

c) L'EUF à 80 °C et 400 V 30-35 minutes (2 extractions) permet de définir des éléments moins réactifs dits de réserve.

La combinaison des paramètres (intensité, différence de potentiel et température), permet d'établir des corrélations intéressantes (par exemple : EUF 20 °C et $\frac{\text{EUF } 80^\circ\text{C}}{\text{EUF } 20^\circ\text{C}}$) et de rechercher la signification des fractions extraites

(alimentation et croissance végétale, mobilité dans les sols). Pour K, par exemple, la dynamique nutritionnelle peut être établie avec 50 V et 20 °C, 200 V et

20 °C, 200 V et 80 °C, cette dernière extraction se rapprochant des résultats de la méthode 2 de Mehlich (1980). On peut compléter par une méthode chimique avec HNO_3 1 mol L^{-1} bouillant pour le potassium long terme. Un autre exemple concerne l'étude du sodium des sols salés (Kolbe, 1989).

On peut simuler ainsi, en appliquant des différences de potentiel à une température donnée, la libération progressive des quantités de nutriments identiques à celles potentiellement autorisées par la matrice dans un espace de temps lié à un cycle végétatif (le taux de migration ionique dans l'EUF est proportionnel au champ électrique et à la température et inversement proportionnel aux forces de liaisons des ions dans le sol).

3.3. Osmose

Cette méthode met en jeu les propriétés colligatives de milieux liquides, mais n'est pas utilisée en analyse si ce n'est pour la pré-purification de l'eau pour les laboratoires par osmose inverse.

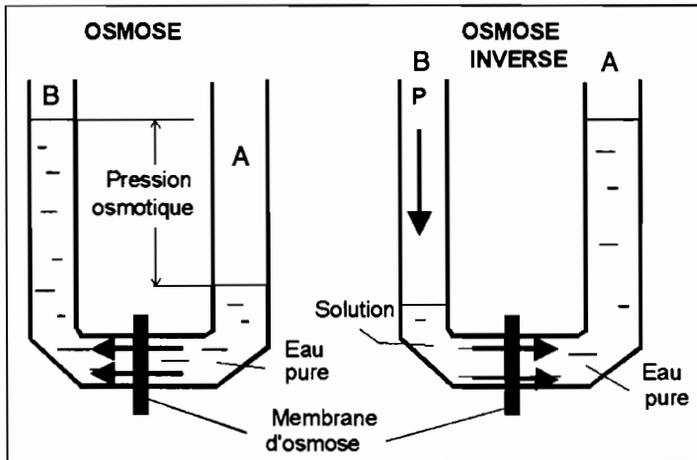


Fig. 22. — Principe de l'osmose.

L'osmose est un phénomène de transfert entre deux liquides de concentration différentes, séparés par une membrane semi-perméable. Un flux de solvant s'établit entre le compartiment A vers le compartiment B plus concentré (Fig. 22). Pour empêcher ce flux de s'établir, on peut appliquer une pression sur la solution la plus concentrée jusqu'à une valeur d'équilibre appelée pression osmotique (P_o).

Dans l'osmose inversée, on applique une pression P supérieure à P_o . Le solvant franchit la membrane et le processus est inversé, puisque l'on concentre le milieu B dans lequel on trouve les particules à éliminer.

Les systèmes d'ultramicrofiltration tangentielle demandent de bien connaître les phénomènes de pression osmotique et les valeurs de P nécessaires pour optimiser le fonctionnement (surface de membrane, pression nécessaire, résistance mécanique des membranes, coefficient de diffusion et concentration limite, polarisation de concentration et colmatage...).

Bibliographie

- DOULBEAU S., 1991. – Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol. *Cah. ORSTOM Ser. Pédol.*, XXVI, 3, 213-225.
- MEHLICH A., 1980. – In *Handbook of reference methods for soil testing*. The council on soil testing and plant analysis, 112-121.
- NEMETH K., 1979. – The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Adv. Agron.*, 31, 155-187.
- NEMETH K., 1985. – Recent advances in EUF research. *Plant and Soil*, 83, 1-19.
- KOLBE D.E., 1989. – *Essai de séparation des formes solubles et échangeables du sodium par E.U.F.* Mémoire de maîtrise de biologie des organismes et populations, ORSTOM-Université (USTL) Montpellier.

Deuxième partie

Instrumentation et contrôle

Présentation des techniques analytiques

1. Introduction	144
1.1. Généralités	144
1.2. Constitution de la matière : rappel succinct	144
2. Principes généraux des techniques instrumentales	145
2.1. Méthodes de séparation	145
2.2. Méthodes chimiques	146
2.3. Méthodes électrochimiques	148
2.4. Méthodes utilisant les rayonnements	149
2.5. Échelles de mesure	153
Bibliographie complémentaire	154

1. Introduction

1.1. Généralités

Le sol est un milieu dynamique complexe, soumis à des influences climatiques différenciées et à des processus chimiques, physiques et biologiques.

Pour aborder l'étude des phénomènes observés dans la nature, l'analyste dispose d'un large éventail de méthodes chimiques, physico-chimiques et physiques utilisables aussi bien pour caractériser et évaluer la fertilité, identifier et doser des polluants que pour rechercher les théories fondamentales d'évolution.

Dans le sol, les atomes s'unissent pour former des corps simples ou composés et des édifices moléculaires plus ou moins complexes comme les argiles ou les substances humifères. Selon la loi générale de la thermodynamique, tout système évolue spontanément vers l'état où il est le plus stable, correspondant à son enthalpie la plus basse en fonction de la température, de la pression...

Au cours du xx^e siècle, la sélectivité, la sensibilité et la précision des déterminations ont permis des approches de plus en plus fines, les méthodes chimiques étant progressivement remplacées par des méthodes physiques ou physico-chimiques fiables, plus rapides, plus sensibles et sélectives, permettant de déplacer les échelles de mesure vers des seuils de détection de l'ordre de 10^{-15} g pour les techniques les plus performantes actuellement.

Le dendrogramme en annexe 1 de ce volume permet de bien faire ressortir le déséquilibre qui s'est rapidement accentué, entre méthodes chimiques et physiques, à partir de 1980 grâce à l'informatique et au développement des matériels.

1.2. Constitution de la matière : rappel succinct

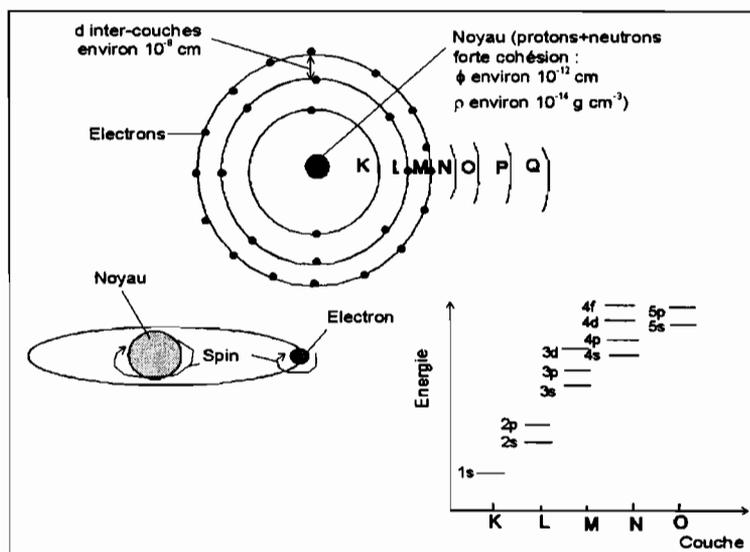


Fig. 1. — Rappel schématique sur la structure atomique et les niveaux d'énergie électronique.

La matière est constituée d'atomes organisés dynamiquement dans l'espace et le temps. Mendeleïev a fait entrer les éléments dans la classification périodique (annexe 7) qui rend compte de la complexité des systèmes atomiques et des analogies des propriétés physico-chimiques. Un noyau central, entouré d'orbitales électroniques correspondant à plusieurs niveaux d'énergie, caractérise chaque élément (Fig. 1).

Le numéro atomique correspond au nombre de protons (+) dans le noyau et au nombre d'électrons (-) équilibrant la charge. Le poids atomique prend en compte les neutrons et la présence d'isotopes.

L'état des électrons est caractérisé par le nombre quantique « n » qui détermine leur répartition sur les couches successives d'énergie variable K, L, M, N, O, P, Q, chaque couche se saturant avec $2n^2$ électrons, soit :

n = 1	2 électrons	(couche K)
n = 2	8 électrons	(couche L)
n = 3	18 électrons	(couche M)...

Le remplissage par les électrons se fait dans l'ordre croissant des couches dont l'énergie est de plus en plus élevée. Lorsqu'une couche est remplie (saturée), ses électrons forment un ensemble compact qui ne participe pas aux liaisons chimiques. Seuls les électrons de la dernière couche représentent le niveau chimiquement actif (couche de valence).

Chaque couche est composée de sous-couches (définies par le nombre quantique « l ») dénommées s, p, d, f dont les orbitales ont une énergie croissante et peuvent éventuellement, à partir de la couche M, se superposer avec la couche supérieure (Fig. 1). Cela modifie la progression des énergies, l'orbitale 4s ayant alors une énergie légèrement inférieure à l'orbitale 3d impliquant de ce fait le remplissage prioritaire de 4s... Ces anomalies sont mises à profit en analyse, la cohésion des structures électroniques étant liée à la stabilité de l'élément et à son comportement sous l'effet d'un rayonnement. Les électrons (et le noyau) sont aussi dépendants du nombre quantique « s » qui correspond au moment angulaire propre de l'électron ou spin. L'énergie est déterminée par ces trois nombres quantiques n, l, s, et le moment magnétique par le nombre quantique « m ». Une bonne connaissance de la structure des atomes permet notamment d'interpréter les spectres d'émission et de prévoir le comportement chimique d'un corps.

Les méthodes répertoriées sur les dendrogrammes en annexe 1 sont basées sur la nature ondulatoire de la propagation de la lumière (réfraction, diffusion, diffraction, interférométrie...) et sur des rayonnements divers; suivant les énergies mises en jeu, on peut obtenir des renseignements précis sur la chimie structurale des atomes et des édifices moléculaires. Les méthodes chimiques et électrochimiques ont un domaine plus limité ne mettant en jeu que la couche externe des atomes pour leur identification et quantification.

2. Principes généraux des techniques instrumentales

2.1. Méthodes de séparation

Malgré le développement des techniques microscopiques et l'analyse directe sur lames minces non recouvertes ou sur échantillons non perturbés, les

techniques de séparation sont très largement utilisées en raison de la complexité du matériau sol. Elles sont basées sur des principes physiques ou chimiques très variés : tamisages mécaniques, densimétrie, filtration, extractions diverses, attaques chimiques sélectives, distillation, chromatographie, électrophorèse... Certaines techniques sont plus particulièrement utilisées pour la préparation de l'échantillon préalablement à l'analyse proprement dite : les plus courantes utilisent les tamis (Cf. chapitre 1.4), la sédimentation et la centrifugation ainsi que les filtres et membranes (Cf. chapitre 1.7). D'autres techniques sont à la fois des méthodes de séparation et d'analyse : les plus courantes sont les diverses techniques chromatographiques (Cf. chapitres 2.6 à 2.8) et les analyseurs CHNOS (Cf. chapitre 2.9).

2.2. Méthodes chimiques

Sur le plan structural de l'atome, elles mettent en œuvre des réactions qui intéressent essentiellement la couche la plus externe (couche de valence).

Ces méthodes se sont avérées rapidement insuffisantes en elles-mêmes, ou défailtantes, et elles ont été associées à des détecteurs de réaction plus sensibles. Elles sont utilisées de plus en plus en amont des analyses instrumentales pour la minéralisation, l'extraction, les séparations, les purifications et concentrations (analyse préparative), ou pour l'analyse immédiate répétitive en agronomie, par exemple, où elles restent indispensables. Les méthodes chimiques présentent l'avantage de n'exiger que des matériels relativement peu coûteux et de permettre la sélection des échantillons.

Dans les réactions chimiques, on cherche à obtenir un équilibre rapide, lorsque cela est possible, afin d'appliquer la loi d'action de masses et d'établir des constantes utilisables dans la pratique. Activité et concentration devront être reliées par un coefficient connu dépendant de la nature et de la charge des ions.

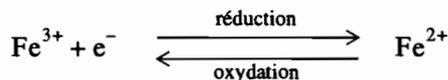
$$A = \gamma C$$

A = activité
C = concentration
 γ = coefficient d'activité

γ sera proche de l'unité dans les solutions très diluées où les ions sont dissociés, permettant de confondre activité et concentration. En milieu très concentré, les coefficients d'activité sont fortement modifiés. Les réactions mises en jeu seront :

- A) des réactions avec transfert d'électrons (oxydoréduction);
- B) des réactions avec transfert de protons (acidimétrie);
- C) des réactions de transfert d'ions (complexométrie).

A) *Le degré d'oxydation* est une propriété fondamentale pour les sols. Les oxydants sont des corps susceptibles de fixer des électrons alors que les réducteurs sont susceptibles de céder des électrons, par exemple :



Le degré d'oxydation ne peut dépasser le nombre d'électrons de la couche externe, ni excéder le nombre d'électrons nécessaires pour saturer cette couche. Pour qu'un oxydant soit susceptible de fixer des électrons, il faut le mettre en présence d'un réducteur susceptible de lui en céder. Le domaine de

l'oxydoréduction comprend des méthodes quelquefois connues sous les noms de manganimétrie, cérimétrie, iodométrie... qui ne demandent qu'un matériel élémentaire de volumétrie.

À noter que les méthodes électrochimiques (électrolyse) permettent aussi des échanges d'électrons : à l'anode, il y a oxydation et à la cathode, il y a réduction. On peut déterminer le potentiel d'oxydoréduction d'un système, le point équivalent étant le point d'équilibre où il se forme autant de réducteur que d'oxydant.

B) *Acides et bases* réagissent par échange de protons.

Les acides cèdent des protons (H^+) et les bases peuvent les fixer. Pour qu'un acide cède des protons, il faut le mettre en présence d'une base susceptible de les fixer.

L'eau peut jouer le rôle d'un acide : $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$
 ou d'une base : $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$
 L'équilibre d'un acide dans l'eau s'écrit : $Acide + H_2O \rightleftharpoons Base + H_3O^+$
 ou, plus simplement, par convention $Acide \rightleftharpoons Base + H^+$

La constante d'acidité est exprimée par : $K_a = \frac{[Base][H^+]}{[acide]}$

Des relations quantitatives permettent d'effectuer les dosages acides et bases par volumétrie-titrimétrie en présence d'un indicateur. La précision sera améliorée par l'utilisation d'un potentiographe qui transcrit sous forme de courbe les variations du pH jusqu'au point d'équilibre.

De nombreuses réactions sont effectuées dans des milieux à pH constant en utilisant des solutions tampons. Ces milieux sont indispensables pour les déterminations spectro-colorimétriques quantitatives, pour les extractions à pH déterminé des cations échangeables, de la détermination des capacités d'échange cationique et anionique, du P_2O_5 extractible, etc.

Acides et bases forts sont utilisés pour les minéralisations par voie humide (mono ou polyacides, oxydantes ou non...) ou par voie sèche (fusions alcalines). Des minéralisations et fusions différenciées permettent de mettre en solution la plupart des éléments du sol et d'effectuer les dosages par des méthodes spectrométriques. Méthodes chimiques et physiques sont ici intimement associées et complémentaires.

C) Les transports d'ions et molécules polaires s'effectuent dans des couples accepteur-donneur, le donneur étant un complexe qui possède une individualité différente de celle des constituants de la molécule et l'accepteur étant, par exemple, un ion métallique (en laboratoire, l'ion éthylène diamine tétra-acétate (EDTA) est l'un des plus utilisés).

On peut former des complexes colorés, les plus facilement quantifiables (Cf. chapitre 2.2) ou des complexes incolores, avec visualisation éventuelle d'un seuil de virage par un indicateur.

Les complexes peuvent être plus ou moins stables sous l'influence de facteurs comme la température, le pH... qui peuvent entraîner une dissociation partielle ou complète. Les complexes parfaits permettent de masquer des ions métalliques, propriété largement utilisée pour les dosages spectrométriques par absorption ou émission.

D) La combinaison des transferts de protons et d'électrons conduit à observer les variations du potentiel apparent d'un système présentant des propriétés oxydo-réductrices en fonction du pH. Ces réactions seront très utilisées en physico-chimie. De même, les transferts d'électrons et d'ions permettent d'observer la formation de complexes en milieux réducteur ou oxydant. Les propriétés seront, par exemple, utilisées lors des méthodes d'extraction des composés humiques (pyrophosphate...). La combinaison des transferts d'ions et de protons permet de mettre en évidence l'action du pH sur les équilibres des complexes.

Toutes les réactions chimiques peuvent s'appliquer à des milieux :

- solide-liquide : extractions et minéralisations, précipitations sélectives, réactions d'échange d'ions sur résines, extractions par solvants (Soxhlet, Kumagawa),
- liquide-gaz (ou liquide-gaz-solide) : distillations fractionnées, entraînements à la vapeur, captation et dosage des gaz issus de réactions,
- liquide-liquide (non miscible) : extractions et purifications sélectives, organiques ou inorganiques, dans des ampoules à décanter (constantes de partage), établissement de relations entre structure et propriétés physiques (point d'ébullition...).

2.3. Méthodes électrochimiques

Les dosages sont basés sur la mesure de petites quantités d'électricité intervenant lors des réactions mises en jeu. Ces réactions intéressent, encore ici, la couche externe de valence. On contrôle des variables comme l'intensité ou le potentiel du courant en liaison éventuellement, avec un facteur temps, en régime stationnaire ou en régime transitoire. Les relations chimique et physique sont étroites et inséparables. La plus courante est la plus simple d'emploi de ces méthodes est la ionométrie utilisant des électrodes spécifiques (Cf. chapitre 2.5). On distingue également les autres techniques ci-dessous.

2.3.1. Voltampérométrie - Polarographie - Ampérométrie

En voltampérométrie, les substances à doser doivent être électroactives, ou compatibles, avec la présence d'indicateurs ampérométriques. On mesure l'intensité du courant d'électrolyse qui est fonction de la concentration et du potentiel. La détermination du point équivalent permet de fixer la fin du dosage.

Si une électrode à goutte de mercure est utilisée, on emploie le terme de polarographie. Cette méthode est utilisée en chimie organique ou en chimie minérale pour des mesures en petite série. Le matériel polarographique demande un entretien constant pour en préserver les performances optimales. La limite de dosage est de l'ordre 10^{-5} g et la précision de 1 à 5 % suivant la concentration et la complexité des mélanges.

Si on opère par volumétrie en ajoutant des quantités connues de réactifs, on utilise le terme de titrage ampérométrique. La présence d'indicateur ampérométrique permet de réaliser de nombreux dosages. Le dispositif analytique est plus simple qu'en polarographie et l'étalonnage est simplifié. La limite de dosage est de l'ordre de 10^{-5} g.

2.3.2. Coulométrie

Si on utilise une électrolyse, on parle de « coulométrie ». Les matériels sont maintenant automatisés. Leur sélectivité dépend des potentiels de demi-vague et des possibilités de déplacement chimique des courbes. On impose une tension constante entre électrodes (généralement une ou deux électrodes indicatrices et une électrode de référence). On mesure la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réaction électrochimique.

L'électrolyse est réalisée soit à intensité constante, soit à potentiel constant en fonction du temps. La fin de réaction est alors indiquée par une diminution exponentielle de l'intensité fonction de l'abaissement de la concentration du corps à doser. La précision est liée directement à la quantité d'électricité nécessaire pour la transformation complète du corps à doser et à la quantité d'électricité consommée dans le même milieu en l'absence du corps à doser.

2.3.3. Potentiométrie – titrages potentiométriques

La méthode est basée sur la détermination des potentiels d'équilibres : potentiométrie à intensité nulle ou à intensité constante non nulle. Le potentiel d'électrode, sous une intensité I , est fonction de la concentration et permet donc des déterminations quantitatives. Le titrage est effectué par addition volumétrique de réactif et les valeurs de potentiel permettent de calculer les équilibres.

Les techniques de ionométrie utilisent les mesures de potentiels de membranes, électrodes de verre... avec des appareils dont les plus performants restent d'un prix modique (Cf. chapitre 2.5).

2.4. Méthodes utilisant les rayonnements

2.4.1. Principe

Toute mesure physique pouvant concrétiser une interaction entre un rayonnement et un objet-cible est basée sur un signal provenant d'une transition électronique ou nucléaire. Il est possible de le quantifier au moyen d'un capteur adapté, en prenant en compte les gammes de distance et de temps, la magnitude des réponses, la sensibilité des matériels et procédés, la permanence de l'objet-cible sous le rayonnement, les corrélations possibles espace-temps...

L'utilisation des rayonnements (Fig. 2) permet de préciser les propriétés physiques, la nature et la constitution cristallographique des minéraux, le comportement des argiles et des produits d'altération (niveau d'organisation, paragenèse, chronologie-datation...).

Il est possible d'adapter les échelles d'étude des minéraux (macro, micro et sub-micro) et de lier l'imagerie (loupe, microscopie optique, MEB, MET¹...) à l'analyse élémentaire ponctuelle *in situ* (sondes EDX, WDX, EELS¹...) et à la micro-diffraction (RX¹, électrons), ou encore à des mesures vibrationnelles dans l'IR (spectres IR¹ et RAMAN). On met ainsi en valeur les assemblages des phases minérales complexes (phases cristallines, amorphes, substitution dans les

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

phyllosilicates, oxydes divers...). Ces mesures sont possibles sur des particules inférieures à 50 μm pour 10^{-5} à 10^{-14} g selon les procédés et les capteurs.

À côté de ces déterminations très fines, obtenues sans perturber trop les échantillons, la plupart des analyses sont destructives. En mettant en contact l'échantillon avec une phase liquide de propriétés chimiques connues, on peut déterminer les interactions phases liquide-solide et les charges mises en jeu, effectuer l'analyse élémentaire globale et des bilans, mettre en solution sélectivement certaines phases, concentrer et séparer; l'analyse physico-chimique instrumentale permet d'estimer les divers éléments, même en trace infime dans ces extraits, en tenant compte des effets de matrice et de la contamination provoquée par les divers traitements.

Les méthodes physiques dérivées des interactions rayonnement-matière, pour l'étude non destructive des minéraux du sol, doivent être adaptées, à l'échelle des détails à caractériser :

- pour les études de structure, les méthodes de diffraction utilisent les rayonnements X, neutroniques ou électroniques qui permettent d'explorer les caractéristiques spatiales des systèmes minéraux sans changement de fréquence (diffusion élastique ou cohérente);
- pour la caractérisation des éléments minéraux et des composés organiques, les spectroscopies d'absorption optique IR, UV, RX... permettent d'exciter un processus interne (transitions électroniques, vibrations moléculaires, transition nucléaire, Mossbauer...). Cette réponse peut être quantifiée;
- les spectroscopies d'émission (X, vibrationnelle RAMAN, UV lointain...) utilisent les rayonnements réémis à la suite d'un processus interne. Cette réémission peut être de même nature que le rayonnement incident (diffusion cohérente), ou différente (diffusion inélastique - perte d'énergie, luminescence, photo-émission, EXAFS¹...).

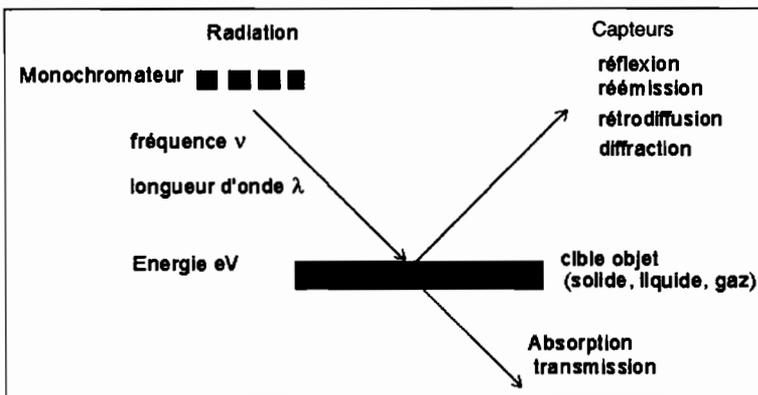


Fig. 2. — Interaction rayonnement - matière (cas général).

Les réactions nucléaires, modifient la nature de l'atome et peuvent induire un changement du numéro atomique ou de la masse atomique et une émission

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

de rayonnement ; ces phénomènes sont largement mis à profit pour les analyses surtout dans les domaines touchant à « la mémoire de la terre » (éléments traces par activation neutronique, traceurs isotopiques naturels, géochronologie...). Les désintégrations peuvent être naturelles ou provoquées. Dans ce dernier cas, il faut des sources de rayonnement nucléaire, ce qui représente généralement des matériels lourds : réacteurs nucléaires, accélérateurs... dont l'accès est réservé à des laboratoires très spécialisés. Des sources scellées, de puissance limitée, sont utilisées plus communément avec cependant des règles de sécurité rigoureuses.

Les RX d'origine atomique sont générés par le freinage d'un électron rapide dans le champ du noyau (spectre continu), par le réarrangement des couches électroniques internes lorsqu'une lacune se produit sous l'action de rayonnements α , β , γ . On peut mesurer l'émission RX ou les électrons AUGER.

2.4.2. Cas d'un rayonnement incident électronique

L'électron porte une charge négative et possède un spin 1/2. Les spectrométries d'électrons sont variées et se différencient par la nature des électrons analysés (Fig. 3) : Auger, photo-électrons, électrons secondaires, électrons de cœur ou électrons des bandes de valence...

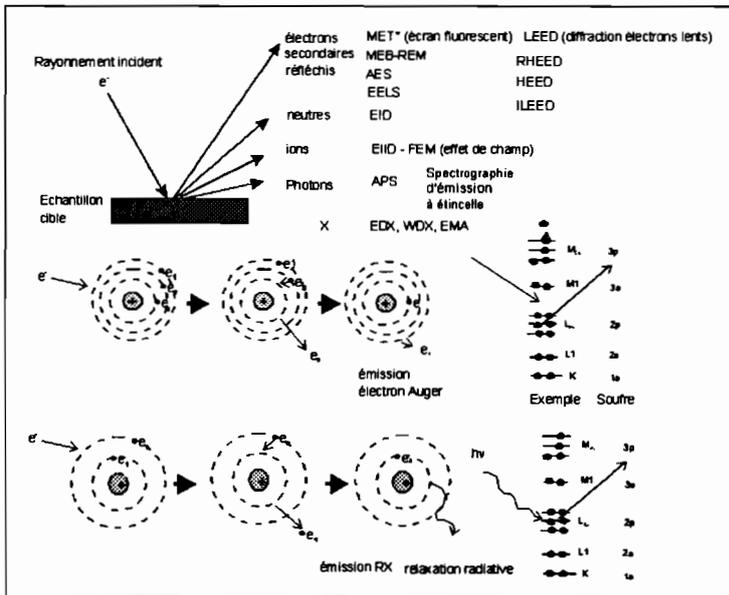


Fig. 3. — Interaction rayonnement électronique-matière (voir signification des abréviations en annexe 2).

Ces électrons peuvent être produits par divers rayonnements incidents (électrons, ions, UV, RX). Le faisceau incident d'électrons d'énergie contrôlée (canon à électrons) provoque des phénomènes de rétrodiffusion et d'émission d'électrons secondaires et de rayonnements divers qui peuvent être exploités pour l'analyse. Les électrons secondaires de transition Auger sont à l'origine

des techniques AES¹. Les électrons diffusés sans perte d'énergie (diffusion élastique) sont accompagnés de phonons dosables par spectrométries photo-acoustiques. Les électrons diffusés avec perte d'énergie donnent naissance aux méthodes EELS ou CELS¹. Les électrons secondaires, rétrodiffusés, sont utilisées en microscopie électronique. Ces méthodes sont non destructives.

2.4.3. Cas d'un rayonnement incident ionique

Le faisceau ionique excite les transitions Auger de haute énergie (Fig. 4), mais provoque une pulvérisation de surface, ce qui permet de réaliser des profils de concentration avec, pour contrepartie, la destruction progressive de la cible – objet (méthode destructive).

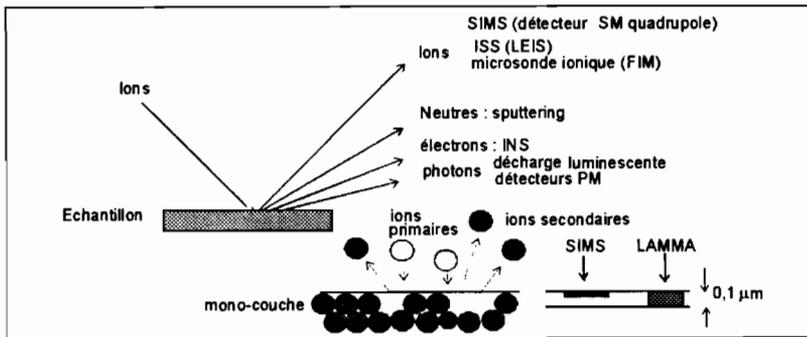


Fig. 4. — Interaction rayonnement ionique – matière (voir signification des abréviations en annexe 2).

2.4.4. Cas d'un rayonnement de photons

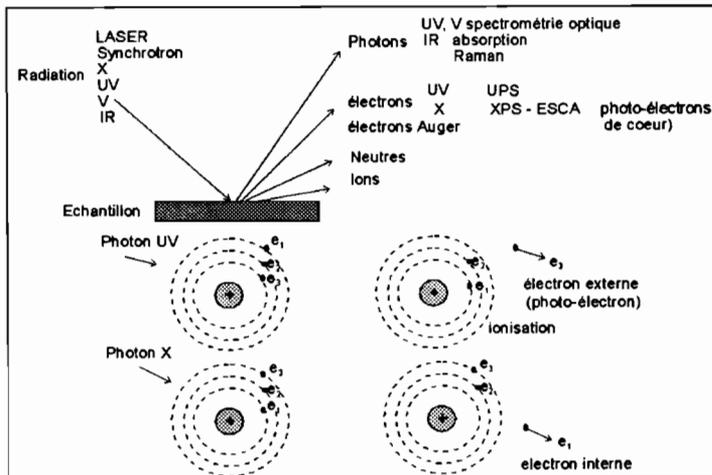


Fig. 5. — Interaction rayonnement photonique – matière (voir signification des abréviations en annexe 2).

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

La source photonique du rayonnement incident peut avoir des longueurs d'ondes variées allant de l'IR au RX¹, et l'énergie de ces rayonnements peut être très élevée (LASER¹, tube RX à anticathode...).

2.5. Échelles de mesure

Toute mesure doit être choisie en fonction de la taille de l'échantillon analytique disponible et de la concentration de l'élément ou constituant recherché (Tableau 1).

Les techniques instrumentales les plus sensibles permettent de déterminer actuellement des quantités jusqu'au picogramme et même jusqu'au femtogramme dans les meilleures conditions. Le domaine d'excellence de chaque méthode est variable; il dépend de l'élément de la classification périodique ou du composé à doser, de la matrice constituant l'échantillon et des performances des matériels : niveau d'excitation, intensité de flux incident, qualité de vide, focalisation, sensibilité de détecteurs, etc. À titre d'exemple, le seuil de dosage d'une méthode PIXE¹ pourra être de 10^{-7} à 10^{-8} g en micro-méthode, mais pourra atteindre 10^{-12} g avec un macro faisceau.

Tableau 1. Échelles « poids échantillon » et « masse accessible » de l'élément recherché; le classement analytique quantitatif pondéral reste subjectif et évolutif avec les techniques.

Échelle poids échantillon		Échelle quantité élément		
Classement analytique	Poids	Unités	Gramme	Molécules
macro-analyse	> 10 à 0,2 g	milligramme (mg)	10^{-3}	10^{18}
micro	1 mg	microgramme (μ g)	10^{-6}	10^{15}
ultra-micro	1 μ g	nanogramme (ng)	10^{-9}	10^{12}
sub-micro	10^{-5} mg	picogramme (pg)	10^{-12}	10^9
Pour mémoire		femtogramme (fg)	10^{-15}	10^6
		attogramme (ag)	10^{-18}	10^3
		mologramme ?	10^{-21}	10
		?		1

Le chapitre 2.11 présente la définition et le calcul de la limite de détection d'une méthode. Il définit également les autres paramètres de métrologie générale et présente les principaux tests statistiques liés à la qualité des analyses.

1. voir signification des abréviations en annexe 2.

Bibliographie complémentaire

- CALAS G., 1986. – *Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux*. Soc. Fr. Minéralogie et cristallographie, 1-2, 680 p.
- EBERHART J.-P., 1976. – *Méthode physique d'étude des minéraux et des matériaux solides*. Doin, 507 p.
- EBERHART J.-P., 1989. – *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 614 p.
- ENGELHART G. et MICHEL D., 1987. – *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. Wiley & Sons, 485 p.
- FRIPIAT J.-P., 1982. – *Advanced techniques for clay mineral analysis*. Elsevier, 235 p.
- MONTANA A. et BURRAGATO F., 1990. – *Absorption spectroscopy in mineralogy*. Elsevier, 294 p.
- STUCKI J.W. et BANWART W.L., 1980. – *Advanced chemical methods for soil and clay minerals research*. Reidel, 477 p.
- Techniques de l'Ingénieur, 1992. – *Analyse chimique et caractérisation*. Série P1 – P2 – P3 – P4 (mise à jour permanente), 1 300 p.

Spectrométrie moléculaire

1. Principe	156
1.1. Définitions	156
1.2. Loi fondamentale	156
1.3. Validité de la loi, perturbations	157
2. Appareillage	158
2.1. Colorimétrie par comparaison visuelle	158
2.2. Méthodes photoélectriques	160
2.3. Choix d'un appareillage	163
2.4. Contrôle de la précision d'un appareil	165
3. Méthodologie	166
3.1. Précision, sensibilité et limite de détection des dosages	166
3.2. Réaction « colorée »	166
3.3. Méthodes de dosage	167
4. Fluorimétrie	169
4.1. Principe	169
4.2. Appareillage	170
5. Turbidimétrie et néphélométrie	170
Bibliographie complémentaire	170

1. Principe

1.1. Définitions

Cette technique met en œuvre l'émission ou plus souvent l'absorption de radiation électromagnétique résultant de l'excitation d'électrons de liaison des édifices moléculaires. Elle se distingue en cela des techniques utilisant les transitions électroniques atomiques (*Cf.* chapitres 2.3 et 2.4). La spectrométrie moléculaire, plus souvent appelée spectrophotométrie, a souvent pour but de déterminer la concentration en solution, d'un corps généralement coloré ou susceptible de former une combinaison colorée soluble, d'où les autres dénominations de colorimétrie ou spectrocolorimétrie. Elle s'applique aussi parfois à l'analyse des gaz.

Le terme de colorimétrie est plutôt employé pour les mesures en lumière blanche ou filtrée, celui de spectrophotométrie pour les mesures avec des radiations monochromatiques. La spectrophotométrie n'est pas limitée au spectre visible et s'applique au dosage de composés incolores mais capables d'absorber une radiation hors du spectre visible. Le domaine le plus étendu d'applications concerne la partie du spectre s'étendant de 200 à 1 000 nm, c'est-à-dire du proche ultraviolet au début de l'infrarouge, domaine qui intéresse la plupart des réactions dans le cas des composés minéraux.

La spectrophotométrie est d'un emploi répandu, suffisamment sensible pour l'analyse de traces; elle est rapide, ce qui permet de suivre des réactions évolutives. L'effet des ions gênants peut être réduit sans leur séparation préalable, par des choix appropriés : réactifs, formation de complexes, fixation du pH, du Eh, longueur d'onde de la radiation utilisée ou plus simplement, utilisation de l'essai à « blanc ».

Une réaction colorée ne peut servir de base à une détermination quantitative que si les conditions suivantes sont réunies :

- la réaction doit être suffisamment stable pour que l'on ait le temps de réaliser une mesure;
- elle doit être fidèle, c'est-à-dire répétitive;
- l'intensité de la coloration doit croître régulièrement avec l'augmentation de la concentration de la solution.

1.2. Loi fondamentale

Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une couche colorée (Fig. 1) d'épaisseur e , les rayons de longueur d'onde λ sont absorbés avec pour conséquence une diminution de l'énergie lumineuse et une intensité de sortie différente représentée par I .

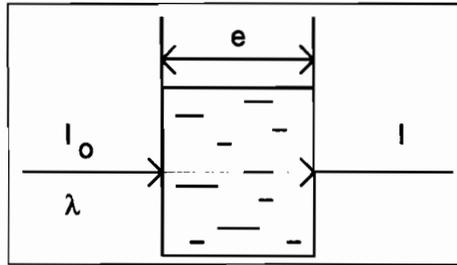


Fig. 1. — Cuve colorimétrique

En 1760, Lambert a établi la relation exprimant la loi d'absorption :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = K e$$

K = constante caractéristique de la substance

e = épaisseur traversée (en cm)

En 1852, Beer trouve une extension à cette loi en remarquant que cette absorption est non seulement proportionnelle à l'épaisseur de la couche traversée, mais également à la concentration C du corps dissous. Cette nouvelle relation est la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k e C \quad (1)$$

Le rapport I/I_0 représente la transmission T souvent exprimée en %. $\log(I_0/I)$ est appelé la densité optique D , l'extinction E , ou plus généralement l'absorbance A .

Le coefficient k de proportionnalité, est le coefficient d'extinction ; lorsque la concentration C est exprimée en g L^{-1} , k est le *coefficient d'extinction spécifique*. Si on exprime C en ions gramme ou en molécules g L^{-1} , k est le *coefficient d'absorption moléculaire*. L'épaisseur e est toujours exprimée en cm.

1.3. Validité de la loi, perturbations

La loi de Beer est une loi limite exigeant des conditions idéales, particulièrement en ce qui concerne le faisceau de lumière qui doit être monochromatique, la solution dont la concentration doit être faible et dans laquelle il ne doit y avoir aucune action étrangère au phénomène d'absorption lié à la substance à mesurer. Le coefficient k est indépendant de la concentration, il dépend du corps dissous, de la longueur d'onde de la radiation, de la température. En principe, le solvant n'a aucune action.

Lorsque le composé n'obéit pas à la loi de Beer, le calcul des teneurs ne peut se faire à partir de la relation (1). Il devient alors nécessaire d'établir expérimentalement une courbe à partir d'une gamme étalon avec, en ordonnées les absorbances A et en abscisses les teneurs correspondantes. On choisira cependant une

zone de concentration pour laquelle la courbe n'est pas trop éloignée d'une droite. Les principales perturbations peuvent être classées comme suit :

1.3.1. Perturbations chimiques

La loi (1) n'est plus valable lorsque les solutions sont trop concentrées et il existe un domaine de validité en concentration. Des réactions peuvent également se produire par le fait de la dilution, provoquant une dissociation. L'absorbance cesse alors d'être proportionnelle à la concentration et il faut tenir compte du coefficient α de dissociation du composé à doser ; la nouvelle relation devient :

$$A = k e C(1 - \alpha) \quad (2)$$

La présence de composés non absorbants, mais susceptibles d'agir sur l'état électronique de la molécule ou des différences de solvants, peuvent provoquer une variation du coefficient k que l'on peut déterminer expérimentalement.

Il est aussi à noter que la relation de Beer-Lambert n'est vérifiée rigoureusement qu'en l'absence de fluorescence ou de colloïdes dans la solution étudiée. Cette remarque peut s'avérer importante dans le cas des extraits de sol.

1.3.2. Perturbations physiques

Il est difficile de réaliser les conditions idéales de monochromaticité de la radiation analytique ; la bande passante a toujours une certaine largeur ; les conditions sont les meilleures lorsque l'intervalle de longueur d'onde chevauche un maximum, ou un minimum de la courbe $A = f(\lambda)$.

Le coefficient k dépend de l'indice de réfraction n , aussi ce n'est pas k , mais la fonction $k n/(n^2 + 2)^2$ qui est indépendante de la concentration. Dans les cas habituels, si la concentration ne dépasse pas 10^{-2} mol L⁻¹, l'erreur n'atteint pas 0,1 %.

La loi de Beer est suivie si la solution traversée garde la même épaisseur e sur toute l'étendue du faisceau ; la variation de e agit dans le même sens que k , d'où la nécessité de n'utiliser que des cuves très régulières.

2. Appareillage

2.1. Colorimétrie par comparaison visuelle

Ces méthodes rapides et peu onéreuses peuvent être utilisées dans de petits laboratoires ou sur le terrain ; elles peuvent aussi servir à la vérification de certains résultats obtenus avec des techniques plus sophistiquées ; leur principe repose sur une comparaison visuelle entre une solution de concentration connue et celle à examiner, de concentration inconnue ; la sensibilité aux différences d'intensité dépend de la longueur d'onde. La plus favorable pour l'œil se trouve autour de 550 nm et, dans les meilleures conditions, il est possible d'espérer une erreur relative de 1 %.

2.1.1. Examen des solutions colorées sous une même épaisseur

La *méthode des échelles standard* consiste à préparer une série de tubes à essais (bien calibrés, de même épaisseur) et à les remplir avec des solutions étalons colorées, de teneurs croissantes. L'écart de concentration entre deux tubes sera aussi régulier que possible. Par exemple, une progression de raison 1/2 donne pour une solution mère à 1 g. L⁻¹, la gamme : 1 - 0,5 - 0,25 - 0,125 - 0,0625... L'observation est faite dans les meilleures conditions avec l'utilisation d'un système comparateur de Walpole (Fig. 2); on retient le chiffre moyen des deux concentrations encadrant la teinte.

Dans la *méthode par dilution* la coloration de la solution standard est comparée à celle de la substance à doser dans des tubes de même diamètre. Après examen, on dilue la solution la plus colorée jusqu'à ce que les teintes paraissent égales. Si P est le poids de substance contenue dans le standard de volume v et x , la concentration dans le volume final v_1 , à l'égalité de teinte on a :

$$\frac{x}{v_1} = \frac{P}{v} \quad \Rightarrow \quad x = v_1 \frac{P}{v} \quad (3)$$

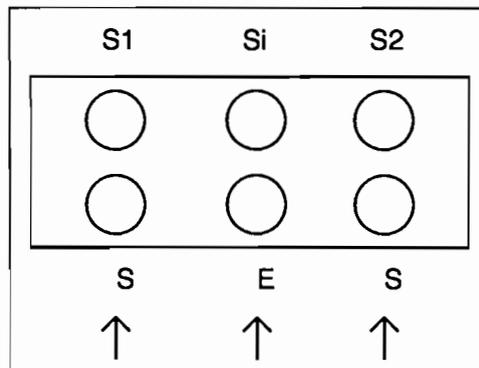


Fig. 2. — Comparateur de Walpole, vue de dessus et montrant la disposition des tubes, les flèches indiquant la direction de l'observation visuelle :

S = Solution inconnue seule,

Si = Solution inconnue + réactif,

E = Eau,

S1 et S2 = Solutions étalon de concentrations encadrantes 1 et 2.

2.1.2. Examen des solutions colorées sous des épaisseurs variables

Cette méthode est beaucoup plus précise que les précédentes. L'examen sous épaisseurs variables est réalisé avec le colorimètre à immersion de type Duboscq (Fig. 3). On réalise l'égalité de teinte en modifiant l'épaisseur traversée par l'un des faisceaux. Soit alors l_1 , la hauteur lue au vernier, pour la solution étalon, de concentration c ; l_2 , la hauteur pour la solution de concentration

inconnue x , on a : $x = c \frac{l_1}{l_2}$ (4)

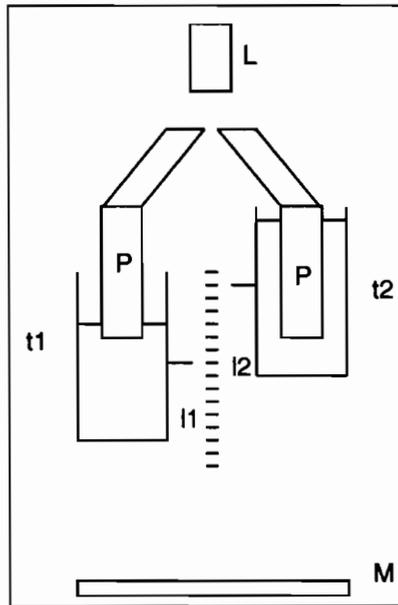


Fig. 3. — Schéma d'un colorimètre à immersion :

t1, t2 = cuves de comparaison et de mesure,

l1, l2 = distances (lues sur un vernier) entre le fond de chaque cuve et le cylindre transparent fixe d'immersion transmettant chaque faisceau (P),

M = miroir.

2.2. Méthodes photoélectriques

2.2.1. Capteurs

L'utilisation des méthodes colorimétriques se trouve étendue et considérablement améliorée en remplaçant l'œil par un capteur photoélectrique. Celui-ci permet de comparer des intensités lumineuses inégales sans avoir à se limiter aux radiations visibles (Tableau 1) et on peut atteindre une précision de 0,2 % sur la détermination des concentrations.

Les cellules photovoltaïques (dites à couche d'arrêt; Fig. 4a) sont les plus simples et les plus répandues, avec l'intérêt de n'avoir pas besoin de source de tension extérieure, la cellule fonctionnant en générateur. Les plus anciennes de ces cellules ont été celles au sélénium; pendant très longtemps, elles ont équipé la plupart des colorimètres. Les photodiodes au silicium, plus récentes, sont également conçues pour un fonctionnement de type photovoltaïque, sans polarisation extérieure, avec un étalement plus grand de la réponse dans le rouge et le proche infra-rouge. Certaines photodiodes sont également sensibilisées pour le bleu et l'UV.

Les cellules photo émissives (Fig. 4b) utilisent le fait que certains métaux portés à un potentiel négatif peuvent libérer des électrons sous l'action de la lumière. Leur sensibilité aux longueurs d'onde varie avec la nature du métal utilisé pour la cathode. La proportionnalité entre le courant débité et l'intensité lumineuse est bien vérifiée. Les écarts de mesure sont plus réduits que pour

certaines cellules à couche d'arrêt. Pourtant, ces modèles sont de moins en moins utilisés. On leur préfère les tubes photomultiplicateurs (Fig. 4c) qui permettent de multiplier par un facteur 10^8 le nombre d'électrons émis.

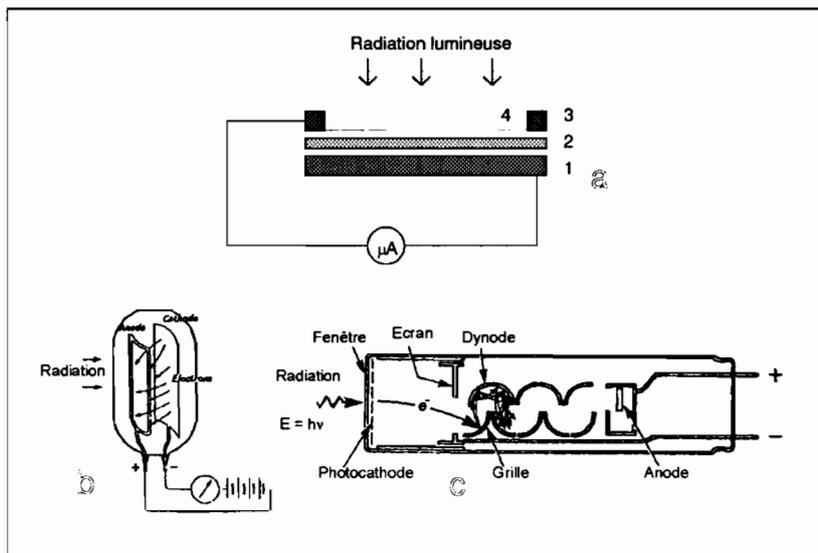


Fig. 4. — Capteurs photoélectriques :

a = cellule photoélectrique « couche d'arrêt »

1. plaque de base métallique
2. semi-conducteur
3. anneau collecteur du courant de l'électrode frontale
4. électrode frontale transparente

b = cellule photo-émissive : la radiation lumineuse libère des électrons en frappant la cathode; ils sont recueillis par l'anode et constituent le courant photoélectrique

c = tube photomultiplicateur : principe proche de b mais le courant électronique est amplifié par émission de nouveaux électrons lorsque le faisceau frappe chaque dynode.

2.2.2. Source de radiation

Elle varie selon la plage de longueur d'onde désirée :

– de 350 à 1 000 nm, on utilise des lampes à incandescence en tungstène dont le spectre est continu vers 3 200-3 400°K,

– en dessous de 350 nm, l'absorption du verre réduit l'intensité de l'émission et l'annule à 300 nm; la source lumineuse, par exemple lampe à hydrogène avec parois de quartz, sera plus riche en rayonnement U.V.; il est également nécessaire d'utiliser des cuves et optiques en quartz, du moins en verre spécial perméable au proche U.V.

La variation de l'intensité du courant alimentant les lampes est la cause la plus importante d'erreurs dans les mesures de densité optique et l'alimentation électrique doit être rigoureusement stabilisée. On donne également la préférence à des montages différentiels permettant de s'affranchir des variations de la source.

Tableau 1. Détails sur les principaux capteurs photoélectriques

Caractéristique	Cellules photo-émisives	Photodiodes sélénium	Photodiodes silicium
Limite supérieure λ	1,2 μm (oxyde de césium)	0,8 μm	1,1 μm
Limite inférieure λ	180 nm avec fenêtre quartz	350 nm	200 nm sensibilisée
Maximum de sensibilité	UV et IR	milieu du visible	580 m μ
Tension additionnelle	toujours nécessaire	superflue	superflue
Amplification	aisée adaptable à transistor	difficile, galvanomètre	système optimisé avec amplificateur opérationnel
Sensibilité en courant pour $T^{\circ}\text{K} = 2\ 600$	20-100 $\mu\text{A Lumen}^{-1}$	400-500 $\mu\text{A Lumen}^{-1}$	120 $\mu\text{A Lumen}^{-1}$
Sensibilité en tension	5 V mLumen^{-1}	0,01 V Lumen^{-1}	
Inertie	nulle	plus grande	utilisables jusqu'à 1 000 Hz

2.2.3. Filtres et monochromateurs

Pour isoler du spectre émis la région spectrale choisie, une solution simple consiste à utiliser des filtres colorés qui sont généralement constitués par une feuille de gélatine teintée, disposée entre deux verres (Kodak), ou de verres teints dans la masse. La bande passante est souvent supérieure à 20 nm et atteint 40 nm pour les modèles les plus courants équipant les colorimètres simples.

Les filtres interférentiels permettent d'atteindre une bande passante de 10 nm. Pour une meilleure résolution, on doit utiliser un système dispersif constitué par un prisme ou un réseau gravé et une fente réglable. Plus le système est dispersif et la fente étroite, plus on s'approche de la monochromaticité. Les appareils à réseau ont une bande passante de 2 nm avec une précision spectrale de $\pm 0,1$ nm.

Les appareils sont en général directement étalonnés en longueur d'onde, mais il est souvent nécessaire de vérifier ces étalonnages. Il existe pour cela, des filtres de contrôle utilisables sur le porte-cuves (filtres holmium de Corion, diffusés par Optilas-France). On peut signaler un montage curieux (dispositif Christiansen-Waigert) constitué par une cuvette de verre en forme de cylindre de 94 mm de diamètre, remplie de verre pilé et de benzoate de benzyle. Les indices de réfraction des deux substances varient avec la température. À 15°, ils sont identiques pour le rouge; à 40°, pour le bleu. Ainsi, en élevant la température de 15 à 40°, on obtient toutes les teintes spectrales du rouge au bleu avec une pureté spectrale identique à celle obtenue avec un bon filtre de 10 à 20 nm de bande passante.

2.2.4. Principaux types d'appareils

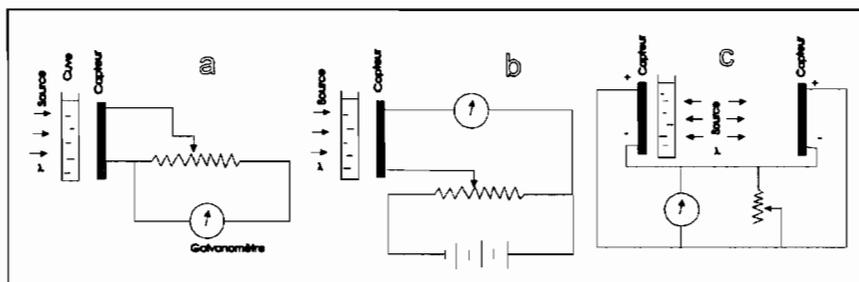


Fig. 5. — Différents montages de colorimètres photoélectriques :

- a – Colorimètre à lecture directe,
- b – Colorimètre à compensation,
- c – Système à deux capteurs, montage différentiel.

Le problème posé est toujours celui de déterminer le rapport de deux intensités lumineuses I_0 et I . Les appareils peuvent être classés en dispositifs avec un ou deux capteurs, avec utilisation ou non d'un dispositif de compensation optique ou électrique (Fig. 5).

Le dispositif avec une cellule photoélectrique (Fig. 5a et 5b) est le plus répandu pour les travaux de routine avec le galvanomètre classique souvent remplacé par une lecture digitale. Il est utilisé avec des filtres simples de 400 à 750 nm avec une bande passante de 40 nm.

Le dispositif avec deux capteurs photoélectriques (Fig. 5c) est beaucoup plus précis et permet d'éliminer des variations d'intensité de la source lumineuse. L'un des capteurs et le faisceau correspondant servent de référence, l'autre reçoit le faisceau ayant traversé la cuve transparente contenant la solution colorée. Le même filtre choisi est disposé sur le trajet lumineux vers les deux cellules. Sur de nombreux appareils, on peut aussi intercaler une deuxième cuve entre la source et le capteur de référence, ce système permettant d'éliminer certaines absorbances non spécifiques dues au solvant ou à la matrice de dosage.

2.3. Choix d'un appareillage

La précision recherchée va déterminer le choix ; dans le cas le plus simple, on aura recours à un système de comparaison visuelle par rapport à une gamme étalon, comme le modèle CIFEC-Lovibond proposé avec de nombreux accessoires. Pour certains dosages, cet appareil est muni de disques colorés, plus stables que les gammes étalons. On peut atteindre une répétabilité estimée par un coefficient de variation (chapitre 2.11) inférieur 5 %.

Pour des mesures plus précises, avec une répétabilité de l'ordre de 1 %, on a le choix dans la gamme des colorimètres photoélectriques, utilisables pour travail de routine. Outre le prix, les principaux critères de choix d'un appareillage sont : stabilité de l'appareil et répétabilité, type de lecture digitale ou analogique, sortie enregistreur ou interface RS 232 (pour l'utilisation d'une

imprimante ou le couplage à un microordinateur), réglage du zéro des absorbances et transmissions, qualité des filtres colorés ou des filtres interférentiels, porte-cuves pour cuves 10 – 20 – 40 mm et possibilité d'utiliser des tubes à essais de 22 mm de diamètre. On choisira un filtre coloré de la couleur complémentaire à la coloration en étude (Tableau 2), en retenant celui qui donne l'absorption photométrique maximum avec la bande passante la moins large.

Tableau 2. Choix d'un écran-filtre

Couleur	λ (nm)	Couleur complémentaire	λ (nm)
violet	433	vert jaunâtre	564
outremer	482	jaune verdâtre	574
bleu	485	jaune	585
bleu-vert 1	490	rouge orangé	608
bleu-vert 2	492	rouge	656
verts	495-560	pourpres	

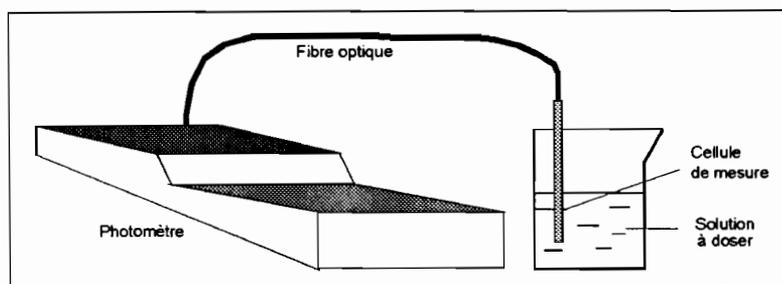


Fig. 6. — Photomètre à guide de lumière en fibre optique (Type 662-Methrom¹).

Dans cette catégorie d'appareils, signalons les photomètres à guide de lumière à fibres optiques rendant possible des mesures en continu dans le récipient de réaction (Fig. 6). Un guide souple d'un mètre environ est terminé par un système jouant le rôle de cuve ayant un trajet optique de 10 ou 20 mm.

Les spectrophotomètres à simple ou à double faisceau sont des appareils prévus pour des travaux de mises au point analytiques ou de recherche, exigeant une grande pureté spectrale avec des bandes passantes de 5 nm. Ces caractéristiques sont obtenues avec un dispositif de dispersion à prisme ou la plupart du temps à réseau. Tous ces appareils travaillent dans une gamme de longueur d'onde s'étendant au minimum de 325 à 1000 nm.

1. Voir adresses en annexe 6.

Pour les travaux analytiques exigeant une très grande stabilité photométrique, il existe des appareils à double faisceau où la bande passante n'est plus que de 1 ou 2 nm avec une exactitude spectrale de ± 1 nm. De tels appareils permettent d'absorber l'ultraviolet et l'infrarouge de 190 à 9500 nm, avec de très nombreux accessoires possibles.

2.4. Contrôle de la précision d'un appareil

On détermine à différentes concentrations et à une même longueur d'onde, les coefficients d'extinction $k.e$ d'une substance qui suit la loi de Beer. Les écarts entre les valeurs $k.e$ et la courbe moyenne $k.e = f(c)$ indiquent la précision. Dans le meilleur des cas, on a $k.e = C^{te}$ (Fig. 7) avec une légère dispersion autour de cette valeur; pour un écart important, supérieur à la dispersion, la différence définit une erreur systématique qu'il est bon de préciser.

Pour cette manipulation, on utilise une solution de permanganate de potassium qui suit la loi de Beer même pour une large bande de radiation autour du maximum d'absorption 520-550 nm; avec une bande passante de 50 nm, la loi est encore suivie à 0,2 % près.

La solution de permanganate est à environ 15 mg (Mn) L⁻¹ en solution d'acide sulfurique à 0,3 mol (1/2H₂SO₄) L⁻¹ contenant 20 mg de périodate de potassium pour 100 mL. Les dilutions nécessaires se font avec l'acide 0,3 mol (1/2H₂SO₄) L⁻¹. Les mêmes déterminations peuvent être répétées à différentes longueurs d'ondes. Les résultats permettent d'affiner certains protocoles opératoires, de repérer des causes d'erreur.

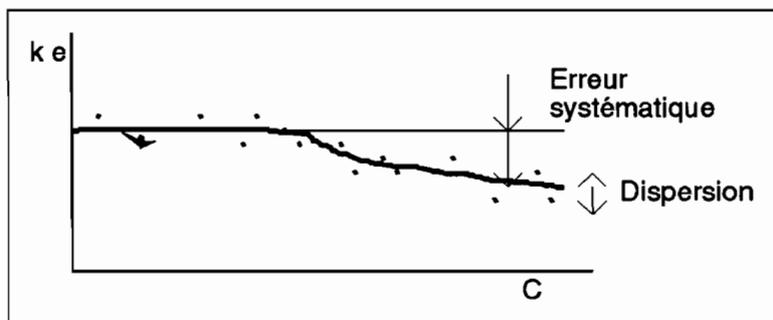


Fig. 7. — Détermination de l'erreur systématique et de la dispersion.

3. Méthodologie

3.1. Précision, sensibilité et limite de détection des dosages

La précision recherchée va dépendre du but que l'on vise. Dans le cas où on désire rechercher la présence d'un élément, l'écart sur la détermination est souvent de l'ordre de grandeur de la teneur en cet élément. Un appareil très simple suffit, sans amplification ni monochromateur. Par contre, pour les

déterminations quantitatives précises, le choix de l'appareil peut être important et il faut beaucoup de rigueur dans les manipulations.

On a intérêt à se placer à une longueur d'onde où $dk/d\lambda$ est petit; dans cette condition, on peut prendre une bande large et avoir une intensité initiale I_0 plus grande.

L'influence de la température deviendra négligeable avec une technique de comparaison de deux solutions de composition très voisine. Les cuves doivent être parfaitement identiques, ce qu'il faut bien vérifier.

En cours de mesure, on doit s'astreindre à des contrôles périodiques de l'absorbance avec une solution très stable connue (chromates, sels de cobalt, sels de cuivre...). L'erreur relative est, en général, limitée par les étalonnages, les mesures de volumes, les pesées... Il ne faut guère espérer mieux que 0,1 %.

La *sensibilité* (Cf. chapitre 2.11) est exprimée par $\Delta A/\Delta C$ avec $A = keC$, ce qui montre que l'on augmentera la sensibilité en agissant sur k (choix de la réaction, de la longueur d'onde) et sur e (épaisseur de la traversée lumineuse).

On déduit de l'équation 1 que l'erreur relative sur la concentration $\Delta C/C$ est égale à l'erreur relative sur l'absorbance $\Delta A/A$. Elle augmente donc très rapidement vers les faibles absorbances. Pour compenser, il faut choisir un appareil permettant des $\Delta(I/I_0)$ très petits. On peut définir comme *limite de dosage* (Cf. chapitre 2.11) le point où l'erreur devient égale à la valeur mesurée soit $\Delta C/C = 1$ ou $\Delta A = A$.

3.2. Réaction « colorée »

Les éléments ou composés transparents aux rayonnements doivent être amenés à un état moléculaire où ils absorbent les radiations, la plupart du temps dans le domaine visible, d'où le terme limitatif très courant de réaction colorée. Très souvent, un même élément ou composé peut donner lieu à plusieurs réactions « colorées ». Il est nécessaire d'effectuer une étude comparative dont la discrimination doit tenir compte des facteurs suivants :

- *fidélité* : on doit obtenir des intensités de coloration égales dans des conditions opératoires identiques;
- *spécificité* : cela suppose une étude de comportement des substances de propriétés voisines vis-à-vis de la réaction colorée; il faut donner la préférence à la réaction la plus spécifique;
- *stabilité* : la réaction doit être suffisamment stable pour avoir le temps d'effectuer des mesures;
- *sensibilité* : plus la sensibilité est grande, plus il est possible d'abaisser la concentration minimum dosable;
- *simplicité* : on a intérêt à choisir la technique qui évite beaucoup de manipulations avant d'arriver à la mesure.

Tous ces facteurs sont aussi influencés par le type d'appareil dont on dispose :

- pour les mesures faites avec l'œil comme moyen de comparaison, il faut choisir les réactions ayant un maximum d'absorption dans le vert, à la rigueur dans le bleu;
- pour les colorimètres à cellules à couche d'arrêt ou à photodiodes type voltaïque, les réactions colorées devront, autant que possible, présenter un

maximum d'absorption dans le jaune, ces cellules ayant une sensibilité s'accroissant du vert au rouge;

– enfin, parmi les réactions colorées, donner la préférence à celles qui suivent la loi de Beer-Lambert.

Après le choix de la réaction colorée, une étude doit permettre de fixer les conditions opératoires. La gamme de concentration doit être celle qui correspond à une coloration facilement mesurable, compte tenu de l'appareil utilisé; faire en sorte que le chiffre à lire se trouve au milieu de l'échelle. Utiliser des densités optiques autour de 0,1 et 0,5.

Le développement de la coloration doit être effectué avec le plus grand soin et on peut suivre les recommandations suivantes :

– *Ordre et vitesse d'introduction des réactifs* : l'ordre dans lequel sont introduits les réactifs est capital; on peut avoir également à introduire certains réactifs lentement, d'autres rapidement.

– *Influence de la température* : la température agit sur le développement de la coloration; dans certains cas, un chauffage compromet la stabilité; ce facteur joue un très grand rôle.

– *Influence du temps* : il faut respecter le temps optimum de contact entre les réactifs et le corps à doser, ce qui conduit à une étude préalable de la cinétique de la réaction afin de connaître exactement la durée de développement et de stabilité de la coloration ou la linéarité du phénomène en fonction du temps (travaux hors équilibre, méthode FIA, Cf. chapitre 2.10).

– *Tracé de la courbe de dosage* : pour un mode opératoire donné, on recherche si la loi de Beer est vérifiée. Dans le cas contraire, il faudra établir un graphique liant les absorbances (densités) et les concentrations correspondantes. On choisira une échelle logarithmique, ou on utilisera un programme de linéarisation adapté.

3.3. Méthodes de dosage

3.3.1. Méthode directe

On détermine l'absorbance $\log I_0/I$ du corps dissous et on en déduit la concentration inconnue. En pratique, l'intensité émergente représente ce qui reste de I_0 après absorption par la solution colorée, mais aussi en partie par le solvant et les faces de la cuve (Fig. 8). Pour en tenir compte, on effectue un essai à blanc qui est constitué par la cuve contenant le solvant seul. La valeur de l'absorption donnée par ce témoin est I_0 . Elle est déduite automatiquement dans les spectrophotomètres différentiels à deux cuves ou dans les systèmes à une seule cuve pourvus d'une électronique adaptée.

Il est difficile, sinon impossible, d'utiliser, pour un corps connu, les valeurs de k ou $k.e$ de la littérature, du fait que l'on n'opère jamais rigoureusement en lumière monochromatique et que le coefficient obtenu varie avec les appareils; il est ainsi nécessaire, pour chaque expérimentation, de procéder à une détermination de k ou $k.e$ avec l'appareillage utilisé.

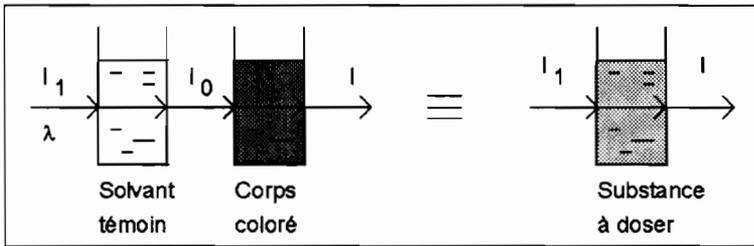


Fig. 8. — Méthode directe

3.3.2. Méthode différentielle

Dans ce cas, I_0 est le faisceau émergent de la cuve remplie d'une solution colorée à une concentration connue, légèrement inférieure en intensité de coloration (donc en concentration) à la solution de concentration inconnue. On mesure cette nouvelle absorbance, $\log I_0/I$ due à la différence de concentration Δc entre les deux solutions. On peut alors déduire c_x , dans le cas où la loi de Beer est suivie. Dans le cas contraire, il faut construire une courbe d'étalonnage $I = f(\Delta c)$. Cette méthode est d'une plus grande précision que la méthode directe, elle permet en outre de travailler sur des solutions plus concentrées.

3.3.3. Égalisation des absorbances optiques de deux solutions

Elle rejoint la méthode par dilution (Cf. 2.1.1). L'appareil est réglé avec la solution à doser; dans une autre cuve contenant le même volume de solvant, on cherche à réaliser, par addition d'une solution titrée du corps à doser, l'égalité avec l'intensité I .

Cette méthode se prête bien aux dosages automatiques.

3.3.4. Méthode des incréments

Elle est applicable dans la mesure où la densité optique reste proportionnelle à la concentration du corps à doser et que d'autres réactions ne se produisent pas. Comme, le plus souvent, la variation de densité optique concerne un petit accroissement, on peut considérer que la loi de proportionnalité est conservée.

On détermine la densité D avant et après addition d'une quantité connue du corps à doser; si a est l'augmentation de concentration, on peut écrire (Fig. 9) :

$$D = k.l.c \quad \text{et} \quad D' = k.l.(c + a)$$

d'où : $D/D' = c/(c + a)$ d'où l'on tire c .

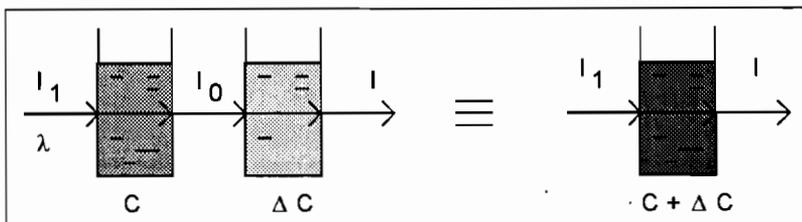


Fig. 9. — Méthode des incréments.

Cela suppose que l'erreur de dilution soit éliminée en faisant en sorte que l'apport de solution connue, suffisamment concentrée, soit très faible devant le volume total contenant la solution inconnue.

Cette méthode n'exclut pas l'utilisation d'un témoin, surtout s'il existe d'autres substances colorées en mélange; son intérêt est qu'elle tient compte de l'influence du fond spectral pour la longueur d'onde utilisée.

4. Fluorimétrie

4.1. Principe

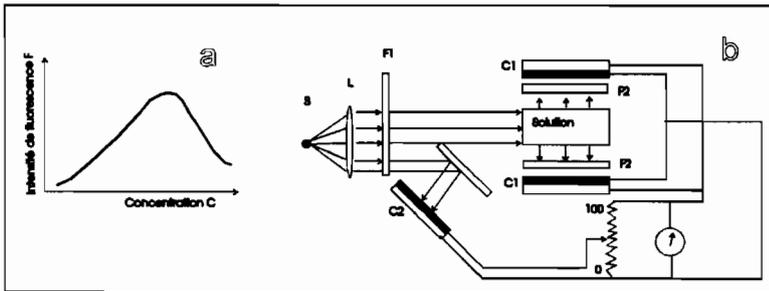


Fig. 10. — a = Variation de l'intensité de la radiation de fluorescence avec la concentration.

b = Schéma d'un fluorimètre à filtres :

S = source radiation UV,

L = collimateur,

F1 = filtre du rayonnement excitation laissant passer les UV,

F2 = filtre du rayonnement de fluorescence,

C1 = cellule photoélectrique de mesure,

C2 = cellule de comparaison.

Les substances fluorescentes sont susceptibles d'absorber des radiations de longueur d'onde donnée pour en émettre d'autres moins énergétiques, c'est à dire de plus grande longueur d'onde. Après le choix de la longueur d'onde maximum d'émission, on peut étudier la variation de l'intensité de fluorescence F avec la concentration C (Fig. 10a). Cette intensité décroît généralement aux fortes concentrations; aux très faibles concentrations et sous une faible épaisseur, la loi suivie est linéaire $F = k C$; pour de nombreuses substances, le domaine de dosage se situe entre 10^{-4} et 10 mg L^{-1} . Des substances étrangères présentes dans la solution peuvent faire varier l'intensité émise. De même, le pH et la température sont des facteurs à contrôler. Ces différentes perturbations rendent nécessaire l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour chaque système étudié.

La précision est du même ordre que pour les mesures d'absorbance et la limite de détection est généralement plus faible. La fluorimétrie est donc une technique bien adaptée aux dosages de traces, qui a pris un développement important dans les analyses biochimiques.

4.2. Appareillage

Les appareils diffèrent peu des autres spectrophotomètres. La source de fluorescence doit fournir un faisceau de lumière monochromatique et on mesure l'émission dans une direction perpendiculaire au faisceau incident (Fig. 10b). Certains spectrophotomètres peuvent fonctionner en fluorescence et en absorption.

La source d'éclairage est dans la plupart des cas une lampe UV. Certains appareillages de précision utilisent deux monochromateurs : l'un pour choisir la longueur d'onde d'irradiation, l'autre pour isoler la longueur d'onde de fluorescence.

5. Turbidimétrie et néphélométrie

Si le corps peut être précipité sous la forme d'une suspension très fine, mais surtout très stable (stabilité souvent renforcée par certaines substances dont la plus répandue est la gélatine), on peut utiliser une méthode voisine de l'absorptiométrie. Le faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse la solution (suspension). On détermine I , en mesure directe : c'est la *turbidimétrie*. En mesurant le faisceau dans une autre direction, c'est la *néphélométrie*.

Comme pour la colorimétrie, le rapport I_0/I ou l'intensité I_D sont des fonctions croissantes de la concentration du corps précipité.

Les colorimètres et les spectrophotomètres servent sans modification pour la turbidimétrie. Pour la néphélométrie, on utilise, sous la forme la plus simple, un fluorimètre permettant de mesurer la lumière latérale transmise.

Bibliographie complémentaire

- BARTOS J. et PESEZ M., 1980. – Colorimétrie et fluorimétrie en analyse fonctionnelle. *Fiche technique de l'ingénieur* P 3255.
- CHARLOT G., 1952. – *Dosages colorimétriques*. Masson, Paris.
- CONNES J. et BOUCHAREINE P., 1989. – Applications de la transformation de Fourier. *Fiche technique de l'ingénieur* P 210.
- DISANT C., 1981. – Spectrométrie d'absorption dans le visible. *Fiche technique de l'ingénieur* P 2805.
- DUVAL C., 1975. – Colorimétrie, fluorimétrie, turbidimétrie, néphélométrie, photométrie. *Fiche technique de l'ingénieur* P 2255.
- JAMES G.E., 1987. – Les progrès en spectroscopie UV-visible. *Analisis*, 15, LXIV-LXVIX.
- LEVILLAIN R. et FOMPEYDIE D., 1986. – Spectrophotométrie dérivée : intérêt, limites et applications. *Analisis*, 14, 1-20.
- MALINGREY B., 1987. – Spectrométrie d'absorption dans l'UV et le visible. *Fiche technique de l'ingénieur* P 2795.
- OEHMICHEN J.P., 1977. – *Applications des dispositifs photo sensibles*. E.T.S.F. Paris.
- RAMOND D., 1988. – La spectrophotométrie UV/visible. *Analisis*, 1, XXV-IL.

SANDELL, E.B., 1978. – *Photometric determination of traces of metals*. Wiley & Sons, New York.

SUSINI J., 1979. – Réalisation d'un colorimètre photoélectrique. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XVII (1), 65-76.

Spectrométrie d'absorption atomique

1. Définition et principe	174
1.1. Principe.....	174
1.2. Schéma général d'un appareillage	176
2. Éléments d'un appareillage de SAA	177
2.1. Source de radiation	177
2.2. Atomisation dans les flammes	178
2.3. Mécanismes d'atomisation dans les flammes	181
2.4. Atomisation électrothermique	186
2.5. Systèmes optiques et détection	190
2.6. Correction de l'absorption non spécifique	191
3. Pratique de la SAA	192
3.1. Schéma général d'une analyse.....	192
3.2. Perturbations en SAA	193
3.3. Quelques conseils pratiques.....	198
3.4. Principales conditions opératoires en SAAF	199
3.5. Conditions opératoires en SAAE	202
Bibliographie citée	202

1. Définition et principe

1.1. Principe

Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) dérive de l'application de la loi de Kirchoff à la spectrométrie d'émission. Cette technique fut proposée simultanément en 1955 par Walsh en Australie et par Alkemade (Pays-Bas) et Milatz, ces deux derniers ayant présenté dans *Journal of optical society of America*, le premier spectrophotomètre à double faisceau ; après de multiples perfectionnements (Pinta, 1985), la SAA «est devenue la principale technique d'analyse élémentaire pour l'agriculture et l'environnement» (Ure, 1991).

En fait la SAA est très complémentaire, d'une part des techniques de spectrométrie d'absorption moléculaire (Cf. chapitre 2.2) et surtout des techniques d'émission comme la spectrométrie d'émission atomique de flamme (SEAF, FAES; Cf. chapitre 2.4). Les appareils d'absorption atomique sont d'ailleurs en même temps des spectromètres de flamme, mais l'inverse n'est pas toujours vrai. Pour bien comprendre la différence entre les spectrométries SEAF et SAA, il est nécessaire de rappeler brièvement leurs bases théoriques.

En émission atomique, les atomes sont excités par une source énergétique (flamme, arc, étincelle, plasma). Les atomes excités reviennent à leur état fondamental en émettant une radiation de fréquence ν , en relation avec le niveau énergétique E_m de l'état d'excitation m par rapport à l'état d'énergie fondamental E_0 :

$$E_m - E_0 = h \nu \quad (1)$$

où h est la constante de Planck. L'intensité I_m du rayonnement émis correspondant s'exprime par :

$$I_m = BN_0 e^{\left(-\frac{E_m}{kT}\right)} \quad (2)$$

où B et k sont des constantes, T la température absolue et N_0 le nombre d'atomes à l'état fondamental, proportionnel à leur concentration. Pour un élément donné, les transitions électroniques de haute énergie sont celles qui correspondent aux fréquences les plus élevées (1) et donc aux longueurs d'onde les plus faibles. L'élévation du niveau énergétique E_m conduit à une diminution exponentielle de l'intensité d'émission (2) qui doit être compensée par une augmentation de la température T dans le même rapport. En pratique, les flammes air-acétylène ou protoxyde d'azote-acétylène ne sont pas assez énergétiques pour exciter les éléments présentant des radiations d'émission de longueurs d'onde inférieures à 250 nm. Il faut alors avoir recours soit à des sources d'émission à très haute température comme le plasma (*ICP*¹, Cf. chapitre 2.4.), soit aux techniques d'absorption ou de fluorescence atomique.

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

La SAA consiste à faire traverser la source contenant les atomes à doser, par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde variable. Lorsque l'énergie des photons incidents devient égale à l'énergie de la transition atomique (1), ils sont absorbés par les atomes qui passent à l'état excité. On dispose alors de deux techniques de mesures :

– la spectrométrie de fluorescence atomique (SFA, AFS) : mesure du rayonnement émis par le retour à l'état fondamental des atomes excités; elle est réalisée sous un angle droit par rapport à la radiation excitatrice d'intensité I_s ; l'intensité du rayonnement de fluorescence I_f s'exprime par :

$$I_f = I_s k C \quad (3)$$

où C représente la concentration de l'élément et k une constante de proportionnalité relative à une transition donnée de cet élément;

– la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) : mesure de l'absorption du rayonnement incident lors de la transition des atomes à doser dans un état excité; elle est réalisée dans la direction de la radiation excitatrice;

En pratique, la SAA est beaucoup plus utilisée que la SFA. La loi de l'absorbance A est comparable à la loi de Beer-Lambert régissant l'absorption moléculaire (Cf. chapitre 2.2) :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = k e C \quad (4)$$

où I_0 et I représentent respectivement l'intensité du rayonnement incident avant et après l'absorption, k le coefficient d'absorption atomique, e l'épaisseur de la population atomique absorbante et C la concentration de l'élément. Cette formule (4) montre que l'absorption varie linéairement avec la concentration de l'élément et ne dépend pas de la température d'atomisation, contrairement à la loi de l'émission (2). En général, les valeurs élevées de k correspondent à l'état d'excitation de l'atome le plus proche de l'état fondamental (raie de résonance). Voïnovitch (1988) rappelle une observation intéressante des pionniers de la technique : la valeur de k est en général comprise entre 10^7 et 10^9 lorsque C est exprimé en atomes grammes par litre; en absorption moléculaire (colorimétrie visible IR, UV, etc.) le coefficient k est remplacé par le coefficient molaire d'extinction dont la valeur maximale se situe vers 10^5 ; la sensibilité de la SAA serait donc 100 à 10000 fois supérieure, mais cette comparaison est hasardeuse, compte tenu de la définition de la sensibilité d'une méthode.

À la naissance de la technique, Walsh a rappelé les deux conditions (Fig. 1) pour une bonne mesure de l'absorption atomique :

– $\lambda A_{\max} = \lambda E_{\max}$: la longueur d'onde λA_{\max} d'absorption des atomes vaporisés doit être égale à la longueur d'onde correspondant à l'intensité maximale d'émission de la source λE_{\max} ; cette condition est un rappel direct de la loi de Kirchoff énoncée vers 1860;

– $\delta E \leq \delta A$: la largeur des raies d'émission doit être au moins quatre fois plus faible que celle des raies d'absorption; si cette condition n'est pas respectée, les atomes n'absorbent qu'une faible quantité de la raie de la source car le contour de cette dernière est plus large que la raie d'absorption.

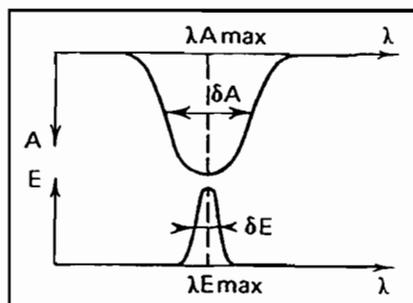


Fig. 1. — Les deux conditions de l'absorption atomique. $\lambda A \max$ et $\lambda E \max$ sont les longueurs d'ondes respectives du maximum d'absorption des vapeurs atomiques (A) et du maximum d'émission de la source (E). δA et δE sont les largeurs à mi-hauteur des mêmes raies.

Les méthodes classiques de filtrage de la lumière (prismes, réseaux, filtres interférentiels) ne permettent pas d'obtenir des raies assez étroites et il faut utiliser des sources émettrices spéciales donnant des raies d'émission avec des largeurs inférieures à 0,005 nm (lampe à décharge, à cathode creuse, etc.). Cette caractéristique rend la technique très sélective et les risques de superpositions de raies, bien réels en spectrométrie d'émission, sont ici négligeables. La spécificité est encore augmentée du fait de la monochromaticité de la radiation incidente que l'on peut moduler pour sa reconnaissance électronique à sa sortie, en éliminant les radiations continues susceptibles d'influer sur le signal.

La sensibilité de la méthode est liée à l'obtention d'*atomes libres à l'état fondamental* (N_0 , éq. 2) et cette production dépend largement de la température : température ambiante pour le mercure, températures de 2000 à 3000 °C pour la plupart des éléments dosables par SAA. D'autres paramètres analytiques exercent également une influence (matrice d'analyse, appareillage...).

1.2. Schéma général d'un appareillage

Il existe des appareils plus ou moins sophistiqués, mono ou doubles faisceaux (Pinta et Laporte, 1979) mais les appareils contiennent à peu près tous les mêmes ensembles représentés Fig. 2.

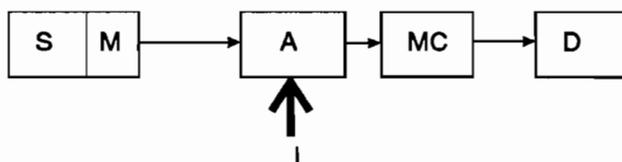


Fig. 2. — Schéma général d'un appareillage d'absorption atomique :

S = source de radiation (Cf. 2.1),

M = modulateur éventuel de la lumière (ou alimentation alternative ou pulsée de la source) (Cf. 2.1),

A = système d'atomisation (Cf. 2.2 et 2.3),

I = injection de l'échantillon dans l'atomiseur,

MC = monochromateur (Cf. 2.4),

D = système de détection, d'amplification et d'acquisition (Cf. 2.4).

2. Éléments d'un appareillage de SAA

2.1. Source de radiation

Le rôle de la source est de produire des radiations étroites de l'élément à doser afin d'optimiser les conditions de l'absorption (Cf. 1.1., Fig. 1). Pour cela, il est nécessaire que les sources fonctionnent :

- à une température aussi basse que possible pour éviter l'élargissement des raies dû au mouvement désordonné des atomes émetteurs et absorbants par rapport à l'observateur (effet Doppler),
- sous faible pression pour réduire l'élargissement dû aux chocs entre atomes et molécules (effet de pression ou effet Lorentz).

2.1.1. Lampes à cathode creuse

Ce sont les sources les plus utilisées en SAA. Elles sont constituées par :

- un corps de lampe cylindrique en verre avec fenêtre de quartz rempli de gaz rare, argon ou néon, sous une pression de 1 à 2 mm de mercure,
- une cathode creuse cylindrique positionnée pour optimiser l'émission de lumière vers l'atomiseur; la cathode doit être constituée du même métal que l'élément à doser, mais il existe aussi des lampes multi-élémentaires,
- une anode, constituée généralement d'un simple fil de tungstène disposé de manière à ne pas perturber l'émission cathodique.

Entre la cathode et l'anode, est appliquée une tension continue d'amorçage (200-300 volts) qui provoque une ionisation du gaz rare. La tension est ensuite amenée et stabilisée à 100-200 V. Les ions de charge positive bombardent à grande vitesse la cathode. Des atomes sont libérés et excités principalement au niveau de résonance le plus proche du niveau fondamental. La relaxation rapide des atomes vers l'état fondamental fournit un rayonnement composé de raies fines dont la plus intense est utilisée pour la mesure de l'absorption atomique. La température dans la cathode étant inférieure à 200 °C et la pression à l'intérieur de la lampe, très basse, 1-2 mm de mercure, l'élargissement de la raie d'émission (effet Doppler + effet Lorentz), est de l'ordre ou inférieur à 10^{-3} nm, alors que la largeur de la raie d'absorption est d'environ 10^{-2} nm; ainsi, la deuxième condition posée par Walsh (Cf. 1.1, Fig. 1) est respectée.

L'intensité du courant des lampes varie de 3 à 10 milliampères pour une tension primaire de 200 V. La stabilité du courant doit être assurée à $\pm 0,1$ % et il n'est pas conseillé de dépasser 40 à 50 % de l'intensité maximum admissible (indiquée sur la lampe). La longévité des lampes à cathode creuse varie de 500 à 5000 heures de fonctionnement.

Le flux émis doit être modulé pour être reconnu par l'électronique à la sortie du monochromateur en éliminant les émissions continues de la flamme. Initialement les modulateurs étaient toujours constitués d'un système électro-mécanique en sortie de la lampe (disque mi-opaque mi-transparent tournant à vitesse constante). Ces systèmes ont été souvent remplacés par des alimentations pulsées de cathodes creuses ou plus récemment par des alimentations à ondes carrées.

Il existe aujourd'hui des lampes à cathode creuse pour plus de 70 éléments. Il existe aussi des lampes multi-éléments dont l'emploi est controversé. Les appareils sont munis de barillets tournants contenant simultanément plusieurs lampes en préchauffage et qui permettent de faire de l'analyse multi-élémentaire en programmant la rotation du barillet en même temps que le monochromateur et le système de mesure en sortie.

2.1.2. Autres sources

Toutes les tentatives d'utilisation de sources dont le succès s'est avéré éphémère, ne seront pas citées ici. *Les lampes sans électrode* sont constituées d'un tube de quartz scellé de quelques mm de diamètre intérieur rempli de gaz rare sous 2 à 3 mm Hg et contenant environ 10 mg de l'élément à doser. Ce tube est installé au centre d'une bobine alimentée par un générateur haute fréquence. Le champ électrique induit ionise le gaz rare et les ions produits atomisent et excitent les atomes de l'élément présent. Ces lampes sont d'un emploi assez onéreux car elles nécessitent un générateur haute fréquence. Cependant, elles sont complémentaires des précédentes dans la mesure où les éléments qui fournissent de moins bons rendements pour les lampes à cathode creuse fournissent de meilleurs rendements ici, particulièrement en ce qui concerne les éléments volatils (Hg, As, Se, Te, Bi...). Cependant, ces lampes tendent à être abandonnées, en raison du progrès réalisé dans la fabrication des lampes à cathode creuse notamment pour les éléments volatils.

On a également proposé l'utilisation des *lasers accordés* qui présenteraient l'avantage de pouvoir être utilisés pour de très nombreux éléments en fournissant des raies très étroites et d'intensité élevée conformément aux impératifs de l'absorption atomique (Fig. 1). Cependant ces sources n'ont pas été retenues par les constructeurs, en raison de leur prix.

2.2. Atomisation dans les flammes

2.2.1. Flammes

En absorption atomique, depuis l'origine de la technique, l'atomisation était le plus souvent réalisée dans une flamme, l'échantillon (sous forme liquide) étant introduit au moyen d'un nébuliseur. Le rôle de cette flamme est d'amener le maximum des atomes de l'élément à doser sous forme de vapeur atomique à l'état fondamental (Cf. 1.1 ci-dessus).

Il faut donc prendre en compte d'abord son énergie, donc sa température : trop faible, elle ne permettra pas l'atomisation ; trop forte, elle pourra conduire à une ionisation de l'élément dosé et par là diminuer le rendement d'atomes neutres et donc la sensibilité.

Il faut ensuite considérer la nature des combustibles et comburants utilisés. D'une façon générale, la flamme doit posséder un coefficient de transmission élevé dans le domaine spectral des radiations qui la traversent et une faible auto-émission dans le même domaine.

Enfin, il faut tenir compte de la réactivité chimique des composés de la flamme avec l'élément à doser, certaines réactions pouvant être favorables à la formation des atomes neutres de l'élément, d'autres défavorables. Cette réactivité dépend non seulement de la nature des gaz, mais aussi de leur proportion.

Ainsi, pour certains éléments, on conseille des flammes réductrices, pour d'autres des flammes oxydantes.

La flamme la moins chaude utilisée en SAA est la *flamme air-propane*. Sa température se situe vers 1900 °C et elle convient surtout pour l'atomisation des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que pour Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Mn et Fe. Elle possède un coefficient de transmission élevé vers 220 nm, une faible auto-émission, ainsi qu'un faible pouvoir d'ionisation des atomes; le césium est partiellement ionisé dans cette flamme.

La flamme la plus employée est la *flamme air acétylène* dont la température avoisine 2300 °C. Elle est très stable; le rapport des débits de gaz peut être réglé dans un grand domaine, de très oxydant à très réducteur sans modifier sensiblement la température. Elle possède une bonne transmission autour de 200 nm et une faible auto-émission. Elle procure une bonne atomisation pour plus de 20 éléments : alcalins, alcalino-terreux, Cu, Pb, Mn, Fe, Ag, Ni, Co, Zn... avec pourtant une ionisation partielle des métaux alcalins.

La flamme *protoxyde d'azote-acétylène* ($N_2O-C_2H_2$) a permis d'étendre l'aire de la SAA à beaucoup d'éléments. Sa température qui avoisine 2950 °C la situe parmi les plus chaudes de toutes les flammes à flux laminaires connues et elle possède aussi le plus haut pouvoir d'atomisation. Elle possède cependant les inconvénients d'une forte auto-émission et une forte énergie d'ionisation pour les éléments ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 5 eV. Les flammes air-acétylène et protoxyde d'azote-acétylène se complètent très bien et permettent de doser plus de 70 éléments. La seconde ne va d'ailleurs pas sans la première puisqu'il est très dangereux d'allumer directement une flamme protoxyde d'azote-acétylène. Il faut d'abord allumer la flamme air-acétylène, comme indiqué en 2.2.2 ci-dessous. En analyse, la flamme $N_2O-C_2H_2$ est toujours utilisée réductrice. Il est possible d'employer la flamme propane-protoxyde d'azote dont la température est de 2600 °C.

2.2.2. Brûleurs

Leur fonction est de produire une flamme à flux laminaire stable à partir du mélange préalable du combustible, du comburant et de l'aérosol de l'élément à doser, cette flamme devant ensuite amener l'élément à l'état de vapeur atomique. Les matériaux constitutifs du brûleur et sa géométrie sont donc très importants. Les brûleurs sont souvent pourvus de fentes longues (10 cm) et étroites (1 mm) afin :

- de procurer le maximum de sensibilité en augmentant la longueur du parcours optique à travers la population d'atomes neutres (éq. 4),
- de réduire l'émission parasite du fait de la faible largeur de la flamme.

La température au niveau de la fente pouvant atteindre 300 à 400 °C, ils doivent être réalisés dans des matériaux chimiquement inertes; actuellement, ils sont le plus souvent à base de titane.

S'ils fonctionnent presque toujours en régime de flux laminaire, il est important que la vitesse de passage du mélange gazeux à travers la fente soit égale à deux à trois fois celle de la propagation de la flamme. Si elle est supérieure, la flamme devient instable et peut s'éteindre. Si elle est inférieure, la flamme peut se propager à l'intérieur du brûleur et provoquer une explosion. Pour chaque mélange gazeux, on préconise un brûleur adéquat. Si la vitesse de

propagation de la flamme dépend peu du rapport combustible/comburant lorsque ce dernier est de l'air, il n'en est pas de même avec le protoxyde d'azote; la propagation de la flamme dépend alors beaucoup de la composition du mélange des gaz et elle est minime avec des flammes réductrices. C'est pourquoi il faut respecter impérativement le protocole suivant sous peine de risque d'une violente explosion :

- allumer la flamme air-acétylène,
- augmenter le débit d'acétylène selon les normes du constructeur,
- substituer à l'arrivée d'air celle de protoxyde d'azote,
- éteindre la flamme dans l'ordre inverse.

Dans les appareils modernes, ces opérations sont automatisées. Un autre problème doit également être signalé à propos du protoxyde d'azote; la détente de ce gaz étant très endothermique, produit un refroidissement à la sortie du détendeur; il est conseillé de chauffer légèrement cette sortie pour éviter toute condensation qui perturberait le fonctionnement.

2.2.3. Nébuliseurs

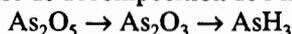
L'échantillon étant généralement en solution, le rôle du nébuliseur est de l'introduire de manière homogène dans toute la flamme. On le transforme en aérosol par pulvérisation pneumatique à l'aide d'un nébuliseur (Fig. 7 du chapitre 2.4). La solution est nébulisée par le gaz comburant sous forme de micro-gouttes, entraînée par le flux gazeux détendu, et finalement mélangée dans le brûleur au gaz combustible (acétylène).

La chambre de nébulisation permet alors de trier le mélange en séparant les grosses particules des fines; un diamètre maximum de 10 μm est recommandé pour un bon rendement des processus conduisant à l'atomisation dans la flamme. Une chambre de nébulisation très répandue contient deux petites turbines dont les pales provoquent des changements de sens du flux gazeux et son homogénéisation en même temps que l'élimination des grosses particules par adhésion aux parois.

Si ces dispositifs de nébulisation sont les plus utilisés, ils ont le défaut d'un faible rendement, une faible proportion de l'échantillon injecté étant atomisée dans la flamme. D'autres techniques ont été préconisées pour amener l'échantillon à l'état gazeux dans le mélange comburant-combustible. En particulier, les nébuliseurs à ultrasons permettent, grâce à un meilleur rendement du liquide injecté (calibration de gouttelettes de taille plus faible), une augmentation de la sensibilité et le recul de certains effets de matrice.

2.2.4. Techniques des hydrures et de la vapeur froide

Une autre technique bien connue est la formation des hydrures par action de réducteurs forts tels que le borohydrure de sodium en milieu acide. De nombreux éléments (As, Sb, Se, Te, Bi, Sn, Ge...) forment dans ces conditions des hydrures volatils qui sont entraînés par un gaz inerte dans une cellule chauffée à 900-1000 °C, température de décomposition de l'hydrure en atomes neutres :

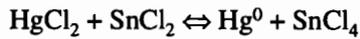


et vers 900 °C



La sensibilité peut être accrue d'un facteur 10 à 50 fois par rapport à la méthode classique précédente (2.2.3 ci-dessus).

Enfin, il convient de mettre à part le cas du mercure qui constitue une très belle illustration de la théorie de l'absorption atomique (Cf. 1.1. ci-dessus). En effet, l'atomisation de cet élément est réalisée à la température ambiante « vapeur froide ». L'atome de mercure, à l'état ionique, est déplacé du milieu par réduction à l'état d'oxydation 0 :



Il résulte une certaine tension de vapeur de l'élément qui est entraîné depuis le gaz en équilibre avec la solution dans une cellule en quartz traversée par le rayonnement d'une lampe à mercure.

2.3. Mécanismes d'atomisation dans les flammes

Lorsqu'une solution est introduite dans une flamme sous forme par exemple, de brouillard, on assiste à une série de réactions physiques et chimiques qui aboutissent à l'atomisation; il s'agit, en particulier, de réactions de fusion, de volatilisation, de dissociation ou décomposition conduisant à la formation d'atomes libres et de recombinaisons (avec notamment les produits de combustion) donnant des oxydes et hydroxydes, des réactions de réduction en présence de composés et radicaux réducteurs qui peuvent favoriser la formation d'atomes libres, enfin, des réactions conduisant à l'ionisation ou à la désionisation des atomes.

Dans des conditions de flammes déterminées, on aboutit chaque fois à des équilibres thermodynamiques régis par la loi d'action de masse. La connaissance de ces équilibres permet de comprendre et corriger les interactions qui ont pour effet de perturber la mesure d'absorbance d'un élément à partir d'un milieu complexe (effet de matrice).

2.3.1. Principales réactions (Pinta, 1978)

Supposons un sel de formule MA en solution; une première étape conduit à la volatilisation du composé MA; les réactions sont les suivantes :

MA (solution) → MA (solide) : désolvatation dans la flamme, formation d'un aérosol solide-gaz;

MA (solide) → MA (liquide) : fusion (aérosol liquide-gaz);

MA (liquide) → MA (vapeur) : volatilisation.

On peut avoir également :

MA (solide) → MA (vapeur) (sublimation).

MA (vapeur) → M^o + A^o (dissociation);

MA (vapeur) → M* + A* (excitation);

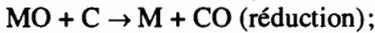
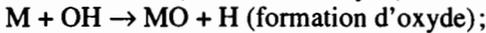
MA (vapeur) → M⁺ + A⁻ (ionisation);

MA (vapeur) → MA* (excitation moléculaire).

Toutes ces réactions supposent la décomposition directe du sel initial en atomes. Il s'agit, en fait, de réactions théoriques simples; il n'en est pas toujours ainsi et l'on peut assister à la formation de composés intermédiaires.

2.3.2. Réactions avec les constituants de la flamme

Il s'agit, ici, de toutes les réactions possibles avec les composés et radicaux libres qui peuvent résulter de la combustion :

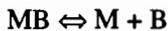


Toutes ces réactions sont en fait des équilibres qui résultent de la nature de la flamme et des conditions de la combustion (rapport des débits de gaz).

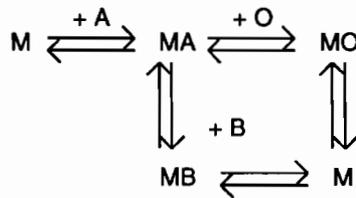
2.3.3. Réactions avec les éléments du milieu complexe

C'est le cas général de l'analyse : la détermination d'un élément est faite à partir d'une matrice complexe aboutissant à l'atomisation d'une quantité importante d'éléments étrangers, soit, par exemple, M' l'un de ces éléments.

Les réactions observées sont :



Finalement, on peut résumer les réactions par le schéma :



2.3.4. Exemples pratiques

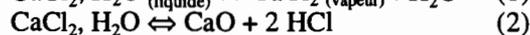
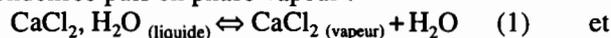
Cas des alcalins

Prenons l'exemple du chlorure de sodium : l'atomisation passe par les stades suivants : désolvatation – fusion – volatilisation; c'est de la vapeur de NaCl qui va être dissociée dans la flamme. Rappelons que les points de fusion et d'ébullition du chlorure de sodium sont 1100 et 1750 K, températures inférieures à celles des flammes classiques.

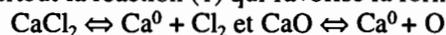
C'est généralement ce qui se passe avec les halogénures alcalins; la dissociation intervient sur la phase gazeuse du sel initial.

Cas des alcalino-terreux

On assiste aux réactions suivantes en présence de chlorure de calcium en phase condensée puis en phase vapeur :

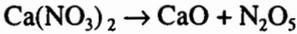


Or, comme le point d'ébullition de $CaCl_2$ est inférieur à celui de CaO , c'est surtout la réaction (1) qui favorise la formation d'atomes :



Ainsi l'atomisation peut se faire par deux voies différentes. La voie la plus favorable est la volatilisation de CaCl_2 suivie de la décomposition tandis que la formation d'oxyde conduit à un produit non volatil dans les conditions des flammes.

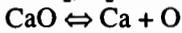
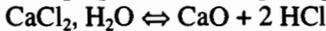
Avec le nitrate de calcium, on a une décomposition en CaO pratiquement totale¹ :



et ensuite : $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{O}$

La décomposition de CaO arrive avant la volatilisation (le point de fusion de CaO est 2850°K). En conséquence, dans une flamme donnée, le rendement de l'atomisation du calcium est meilleur à partir de chlorure que de nitrate.

Considérons maintenant l'atomisation de sels de calcium en présence d'un sel d'aluminium. En milieu chlorhydrique on a :



enfin : $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CaAl}_2\text{O}_4$

À la température de la flamme, l'oxyde double formé serait CaAlO , plus stable que CaAl_2O_4

En milieu nitrique, on a :

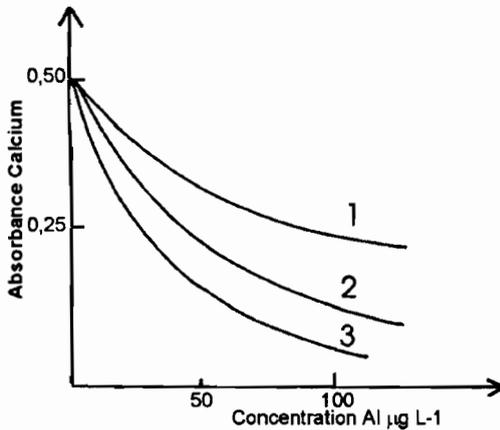
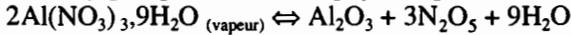
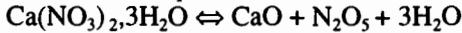


Fig. 3. — Interaction de l'aluminium ($1-100 \mu\text{g L}^{-1}$) sur l'absorbance du calcium ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) :

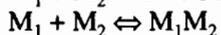
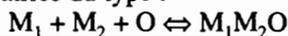
- 1 : milieu chlorhydrique,
- 2 : milieu nitrique,
- 3 : milieu sulfurique.

1. Les mécanismes réactionnels étant parfois mal connus à haute température, certaines réactions sont données à titre indicatif.

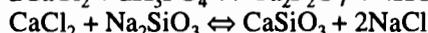
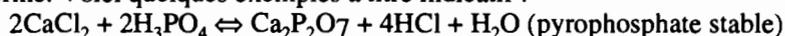
En milieu nitrique, la formation d'atomes de calcium résulte de la décomposition de CaO; mais le nombre d'atomes est, dans ces conditions, moindre qu'avec le chlorure de calcium. En outre, la présence d'un sel d'aluminium perturbe l'atomisation du calcium par suite de la formation d'un oxyde double de calcium et aluminium thermostable qui complexe donc une partie des atomes de calcium. La perturbation de l'atomisation du calcium par suite de la présence d'aluminium est plus importante en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique (Fig. 3). En d'autres termes, pour une concentration égale de calcium initial, le nombre d'atomes neutres de calcium formés dans la flamme, en présence de fortes quantités d'aluminium, est plus important en milieu chlorhydrique que nitrique.

2.3.5. Interactions chimiques

Des combinaisons moléculaires peuvent se former à partir des composés de la matrice du type :

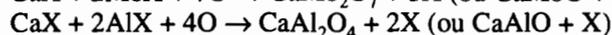


Réactions d'équilibre : le degré de dissociation augmente avec la température ; il est aussi fonction de la constante de dissociation du complexe formé. Voici quelques exemples à titre indicatif :



Notons aussi l'effet de l'acide fluorhydrique sur l'aluminium et le titane mais, comme les fluorures de Al ou Ti sont plus volatils que les oxydes, il y a majoration de l'absorption.

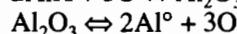
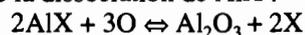
Nous pouvons citer d'autres exemples en flamme air-acétylène :



Ces composés sont thermostables dans la flamme. En flamme protoxyde d'azote - acétylène, on a :



Mais ici, l'absorbance qui en résulte sur Al[°] est supérieure à celle résultant de la dissociation de AlX :

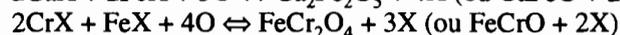
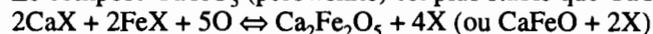


On doit admettre que le composé AlV₂O₄ (ou AlVO) est plus volatil que l'oxyde Al₂O₃ (ou AlO).

Citons encore :



Le composé CaTiO₃ (perowskite) est plus stable que CaO.



Les composés formés sont thermostables, donc responsables d'interactions.

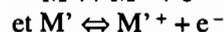
2.3.6. Corrections des interactions chimiques

On doit considérer que la présence d'un élément étranger est susceptible de modifier la volatilisation du composé de l'élément étudié, mais aussi la dissociation de ce dernier. Cette règle sera mise à profit soit pour améliorer l'absorbance, soit pour corriger certaines interactions. Ainsi, par exemple, l'addition à la solution d'analyse d'un sel de lanthane corrige, en l'éliminant, l'interaction de l'aluminium sur l'absorbance des éléments alcalino-terreux. Le sel de lanthane doit être en quantité de 10 à 20 fois supérieure à l'interfèrent.

2.3.7. Réactions d'ionisation

L'énergie des flammes est souvent suffisante pour déplacer et éliminer l'un des électrons périphériques des atomes neutres; il y a alors ionisation. En fait, l'ionisation se produit lorsque l'énergie de la flamme est supérieure aux potentiels d'ionisation des éléments. Quelques valeurs de potentiels d'ionisation ont été données tableau 1 avec les pourcentages d'atomes ionisés (N^+) par rapport aux nombres d'atomes neutres (N^0) dans des flammes de températures différentes.

Mais le degré d'ionisation d'un élément considéré est modifié par la présence d'un autre métal ionisable : on a les réactions :



L'équilibre d'électroneutralité s'écrit :

$$[M^+] + [M'^+] = [e^-]$$

Si M' est un élément de la matrice donc en forte quantité, la libération d'une quantité importante d'électron $[e^-]$ déplace l'équilibre d'ionisation : $M^0 \rightleftharpoons M^+ + e^-$ dans le sens favorable à la formation d'atomes neutres. On dit que l'élément M subit une interférence d'ionisation due à la présence du métal M' . Les interactions d'ionisation majorent l'absorbance de l'élément mesuré.

Tableau 1. Pourcentage d'atomes ionisés dans les flammes

	Potentiel d'ionisation eV	Flamme air- propane 2200 K	Flamme oxygène- hydrogène 2900 K	Flamme protoxyde d'azote- acétylène 3200 K
Lithium	5,37	0,01	1,0	16
Sodium	5,12	0,30	5,0	26
Potassium	4,32	2,50	31,0	82
Rubidium	4,16	13,50	44,0	89
Césium	3,87	28,30	69,0	96
Calcium	6,11	–	1,0	7
Strontium	5,69	–	2,7	17
Baryum	5,21	–	8,6	42

Les éléments les plus sensibles aux interactions d'ionisation sont les métaux alcalins et alcalino-terreux dont les potentiels d'ionisation sont peu élevés. Les interactions d'ionisation sont particulièrement sensibles en flamme protoxyde d'azote-acétylène.

Des éléments tels que les terres rares : l'aluminium, le titane... peuvent donner un pourcentage d'atomes ionisés important dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène

L'ionisation dépend donc de la température de la flamme, mais aussi de la composition chimique de la matrice qui peut contenir également des éléments ionisables, c'est-à-dire capables de libérer des électrons et aussi des molécules ionisables. On se trouve donc en présence d'équilibres physico-chimiques qui viennent s'ajouter aux équilibres de dissociation.

2.4. Atomisation électrothermique

2.4.1. Atomiseurs

L'atomisation électrothermique a été proposée par L'vov, de l'Université de Leningrad, en 1959, soit cinq ans après la naissance de la SAA. Ce système qui apporte une très grande amélioration dans la sensibilité du dosage de nombreux éléments-traces a pris le nom de spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE) et a connu un développement très important (Hoenig et Kersabiec, 1990). La chambre de L'vov est un petit cylindre en graphite en forme de plateforme sur lequel est déposé l'échantillon qui se trouve volatilisé rapidement à haute température par un arc électrique.

Le procédé a été perfectionné par Massmann, et les fours Massmann sont aujourd'hui les plus courants sur les appareils de SAAE. Dans ce système, l'échantillon est introduit manuellement ou automatiquement dans un four graphite chauffé par effet Joule.

Le four est protégé de la combustion par un balayage continu de gaz inerte. Le gaz inerte idéal serait l'hélium en raison de sa bonne conductivité thermique, mais on lui préfère souvent l'argon d'un coût moins élevé. Le courant peut varier de 0 à 400 A sous une tension de 0 à 10 V ce qui permet de travailler de la température ambiante jusqu'à 3000 °C environ, le refroidissement externe étant assuré par une circulation d'eau dans le manchon entourant le four.

En analyse de sol, la spectrométrie d'absorption atomique de flamme est toujours un outil recommandé pour beaucoup d'éléments majeurs et échangeables pour des teneurs de quelques mg kg^{-1} . Pour les éléments de teneur inférieure (mg kg^{-1} à $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou moins), la SAA de flamme n'est plus adaptée et la SAAE constitue souvent une méthode de choix.

2.4.2. Programmation du cycle électrothermique

Bien qu'il existe certaines techniques d'introduction d'échantillons solides ou gazeux, les échantillons sont en général, comme en SAA classique, amenés en solution; un volume de 5 à 20 μL , mesuré avec précision, est ensuite introduit directement dans le four froid pour subir un cycle programmable de chauffage conduisant à l'atomisation de l'élément à doser (Pinta, 1979) :

– phase de séchage : premier palier aux alentours de 100 °C destiné à l'évaporation du solvant donnant lieu à une absorption non spécifique (Fig. 4),

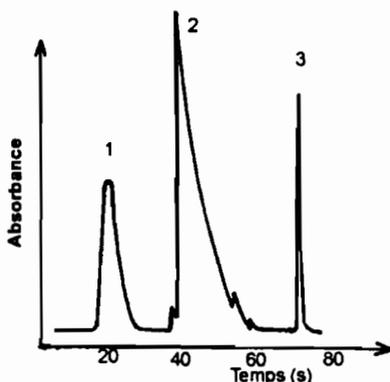


Fig. 4. — Absorbance pendant les différentes étapes de la programmation thermique :
 1 : séchage ou désolvatation ;
 2 : décomposition ;
 3 : atomisation.

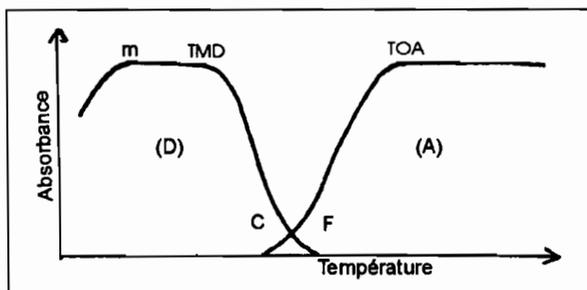


Fig. 5. — Programmation thermique :
 D : Courbe de décomposition : température de décomposition variable, et température d'atomisation fixe ;
 A : Courbe d'atomisation : température d'atomisation variable, et température de décomposition fixe.

– phase de prétraitement thermique (décomposition, pyrolyse, *cracking* thermique) : très variable selon la nature de l'échantillon (matrice de dosage) entre 200 et 1000 °C ; elle est destinée à détruire les sels ou composés organiques préalablement à l'atomisation en éliminant les fumées gênantes, il en résulte de fortes absorptions non spécifiques ;

– phase d'atomisation : variable de 1500 à 3000 °C selon l'élément à atomiser ; c'est lors de cette phase que s'effectue la mesure de l'absorbance.

Pour chaque dosage, un cycle de température optimisant la sensibilité et la répétabilité doit donc être programmé. Les réglages sont assez délicats puisqu'en plus des niveaux de température indiqués ci-dessus, on peut choisir d'autres réglages de la programmation de température. En pratique, pour une

vitesse de montée en température suffisamment rapide et des temps de séchage et de décomposition suffisants pour l'évacuation des fumées, ce sont surtout les deux variables «température de décomposition» (θ_1) et «température d'atomisation» (θ_2) qui interviennent le plus.

Dans un premier temps, on peut illustrer le processus en considérant ces deux variables θ_1 et θ_2 , en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre elles. Pour une température de séchage maintenue constante (100 °C durant 15 à 20 secondes pour 10 mL), on étudie l'influence de la température de décomposition sur l'absorbance, la température d'atomisation étant fixée à une valeur arbitrairement choisie et, dans un deuxième temps, l'absorbance est étudiée à température d'atomisation variable, la température de décomposition étant constante. Les variations d'absorbance en fonction de ces températures sont représentées Fig. 5.

Décomposition

La température maximale de décomposition (TMD) marque le début de la volatilisation de la molécule MX ou MO dans laquelle se trouve engagé l'élément dosé. Au-delà de cette valeur, une partie des molécules est volatilisée pendant l'étape de décomposition et se trouve perdue au moment de l'atomisation. La température du point (F) marque la fin de la courbe de décomposition. Au-delà de cette température, toutes les molécules se trouvent volatilisées pendant l'étape de décomposition. Le point (m) de début de décomposition noté ici est observé surtout en milieu complexe. En deçà de cette valeur (m), le chauffage est insuffisant pour détruire l'agrégat de substances. La vitesse de montée en température à l'étape d'atomisation est trop rapide pour pallier ce manque de dégradation initiale. Pour résumer, l'interprétation de la courbe de décomposition est la suivante :

- $\theta_1 < m$: volatilisation incomplète : absorbance non significative
- $m < \theta_1 < \text{TMD}$: volatilisation et dissociation totales : absorbance maximale
- $\text{TMD} < \theta_1 < F$: perte par volatilisation pendant le cycle de décomposition : absorbance non significative
- $\theta_1 > F$: perte totale par volatilisation pendant le cycle de décomposition.

Atomisation

La température de décomposition est choisie légèrement inférieure à TMD. La température optimale d'atomisation (TOA) correspond à la décomposition totale des molécules MX en atomes libres. Au-delà de cette valeur, tout l'élément est sous forme d'atomes libres ; en deçà, le chauffage est insuffisant pour détruire l'ensemble des molécules gazeuses. La température du point (C) marque le commencement de la courbe d'atomisation, c'est-à-dire le début de la dégradation des molécules gazeuses. Les températures des points (TMD) et (C) devraient coïncider ainsi que celles des points (F) et (TOA) si les molécules gazeuses se décomposaient aussitôt après leur volatilisation. L'interprétation de la courbe d'atomisation permet le choix de la température d'atomisation θ_2 relativement aux températures TOA, C, F :

- $\theta_2 < C$: volatilisation incomplète et dissociation nulle : absorbance nulle ;
- $C < \theta_2 < \text{TOA}$: dissociation incomplète, absorbance non significative ;
- $\theta_2 > \text{TOA}$: volatilisation et dissociation totales, absorbance maximale.

Les conditions optimales d'analyse sont donc : décomposition $\theta_1 \leq \text{TMD}$, atomisation $\theta_2 \geq \text{TOA}$.

Le temps de chacune de ces trois étapes est fonction du volume, du milieu et de l'élément analysé, le temps de décomposition doit ensuite être étudié soigneusement. La vitesse de montée en température du tube est la vitesse maximale compatible avec l'appareillage : $2000 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.4.3. Optimisation du cycle électrothermique

Plan d'expérience			
Facteur	TD $^\circ\text{C}$	TA $^\circ\text{C}$	H. pic
Unité Centre	450	1850	
Pas	200	250	
Essai			
1	250	1 600	707,5
2	650	1 600	665
3	250	2 100	942,5
4	650	2 100	970
5	450	1 850	907,5
6	450	1 850	907,5
7	733	1 850	892,5
8	167	1 850	902,5
9	450	2 204	980
10	450	1 496	542,5
11	450	1 850	940
12	450	1 850	920

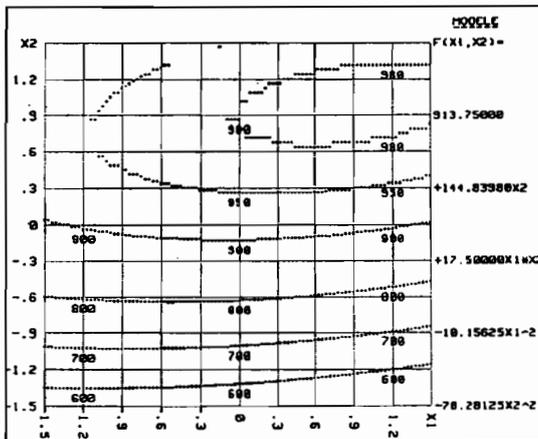


Fig. 6. — Optimisation simultanée de la température de décomposition (TD \rightarrow X_1) et d'atomisation (TA \rightarrow X_2) dans le cas du dosage du plomb par SAAE. Plan d'expériences (central composite complet) et détermination des optima par la méthodologie des surfaces de réponse : TD = $450 + 0,9 \times 200 = 630 \text{ }^\circ\text{C}$, TA = $1850 + 1 \times 250 = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ (logiciel OPTIMI, Pansu, 1985).

Si on trouve des données dans la littérature spécialisée sur les réglages préconisés pour chaque élément, il est cependant préférable d'optimiser de temps en temps les conditions de dosage avec l'appareil dont on dispose. La technique de programmation décrite en 2.4.2 est très illustratrice des phénomènes. Elle manque pourtant de rigueur lorsque les variables à optimiser (ici, les températures de décomposition et d'atomisation) ont une interaction entre elles. En outre, ce n'est pas forcément la plus économe en expérimentations.

On aura donc recours aux techniques d'optimisation. Parmi celles-ci, l'utilisation des plans d'expérience et la méthodologie des surfaces de réponse constituent un outil de choix.

Un enseignement de plusieurs années portant sur l'utilisation de ces techniques en SAAE, a permis de constater leur efficacité jamais démentie, ainsi que la reproductibilité des résultats trouvés dans le cas de l'optimisation simultanée (Fig. 6) de la température de décomposition et d'atomisation pour le dosage du plomb (CNRS-FORMATION- France, 1986-1997).

2.5. Systèmes optiques et détection

Le monochromateur sert ici à sélectionner la raie correspondant à la radiation analytique parmi les différentes raies émises par la source. Comme ces dernières sont en nombre assez limité, la qualité du monochromateur n'est pas aussi primordiale qu'en spectrométrie d'émission (chapitre 4.5). Les monochromateurs peuvent être à prisme dispersif mais sont le plus souvent à réseau. La qualité d'un réseau dépend du nombre de traits par mm qui varie de 600 à près de 3 000 selon les appareils. La dispersion du spectromètre est fonction de ce nombre de traits par mm et de la focale de l'objectif de chambre.

Il existe de nombreux types d'appareillages plus ou moins sophistiqués : monofaisceau, double faisceaux, mono ou double canal... Le lecteur se rapportera aux publications spécialisées telles que celle de Pinta et Laporte (1979), ou aux catalogues des constructeurs.

Les systèmes de détection utilisent presque toujours un photomultiplicateur (PM) d'électrons (Fig. 4 du chapitre 2.2). Le rayonnement incident frappe une électrode (cathode k1) recouverte d'une fine couche d'un alliage contenant des éléments facilement ionisables (Cs, Rb, Li, etc.). Ces photons incidents provoquent le départ d'électrons qui migrent à grande vitesse vers une autre électrode (k2), chaque électron expulsant à son tour 2 à 5 électrons vers l'électrode suivante et ainsi de suite, pour aboutir finalement sur l'anode. Les PM à cathode multi-éléments alcalins assurent une grande sensibilité dans un large domaine du spectre utilisé en SAA.

Cependant, pour certains dosages particuliers (As, Se, Li, Rb, Cs) situés à la limite inférieure (190-200 nm) ou supérieure (750-850 nm) du spectre, des PM spécialement conçus pour ces domaines sont recommandés.

2.6. Correction de l'absorption non spécifique

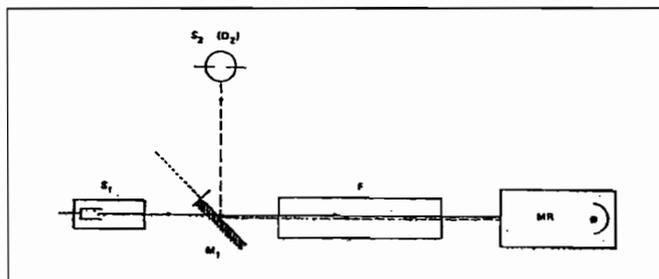


Fig. 7. — Schéma optique d'un spectromètre monofaisceau avec correction de fond (Pinta et Laporte, 1979) : S_1 = lampe à cathode creuse, S_2 = lampe au deutérium, M_1 = miroir semi-argenté tournant, F = source d'atomisation, MR = monochromateur et récepteur.

Certains composés ou particules, présents dans la source d'atomisation, peuvent provoquer des absorbances non spécifiques des éléments à doser, et perturber leur dosage. Il existe deux types principaux de dispositifs d'usage facultatif pour la correction des fonds spectraux : l'utilisation d'une lampe à deutérium et celle de l'effet Zeeman.

La lampe à deutérium (Fig. 7) émet un spectre continu et permet de mesurer l'absorbance non spécifique de part et d'autre de la longueur d'onde de l'élément à doser ; Cette absorbance peut alors être déduite de l'absorbance totale pour donner la valeur de l'absorbance spécifique de l'élément.

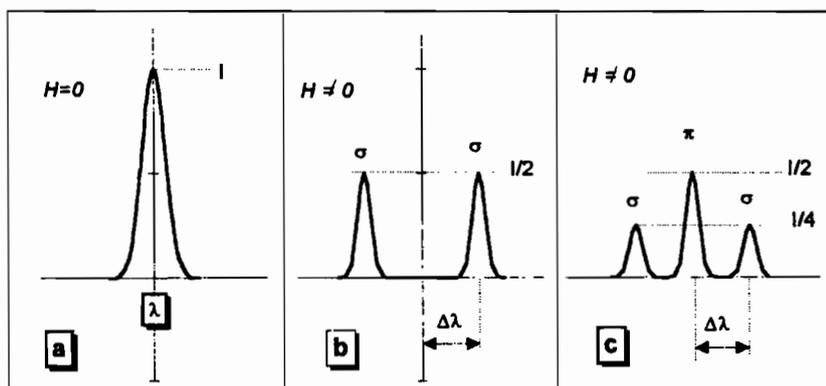


Fig. 8. — Principe de l'effet Zeeman :
 a = raie spectrale en l'absence de champ magnétique,
 b = effet Zeeman longitudinal,
 c = effet Zeeman transversal.

L'effet Zeeman permet la prise en compte des absorptions non spécifiques au plus près de la longueur d'onde de l'élément. La correction est donc plus

exacte surtout en présence de fonds structurés non uniformes. L'application de l'effet Zeeman à l'absorption atomique a été bien décrite antérieurement (Pinta, 1985; Hoening et Kersabiec, 1990). Brièvement, on utilise le principe de la décomposition des raies spectrales dans un champ magnétique (Fig. 8). Dans l'axe du champ, la radiation initiale λ disparaît pour donner naissance à un doublet dont les composantes sont polarisées à gauche et à droite. Dans la direction perpendiculaire à celle du champ magnétique, on observe un triplet dont les 3 composantes sont polarisées linéairement. En SAA, on utilise surtout cet effet Zeeman transversal. Le champ magnétique peut être appliqué soit directement sur la source d'émission (effet Zeeman direct), soit sur la source d'atomisation (effet Zeeman inverse). L'absorbance totale est mesurée en l'absence de champ magnétique (A_λ), l'absorbance non spécifique étant mesurée sur les radiations σ lorsque le champ est établi (A_σ). L'absorbance spécifique est alors $A_\lambda - A_\sigma$. On obtient par ce procédé une correction quasiment totale des absorptions non spécifiques.

3. Pratique de la SAA

3.1. Schéma général d'une analyse

Bien qu'il soit possible par des techniques particulières d'effectuer des analyses en milieu solide ou gazeux, le domaine de la SAA concerne surtout l'analyse des solutions. La première étape de l'analyse est donc toujours la mise de l'échantillon dans une solution appropriée.

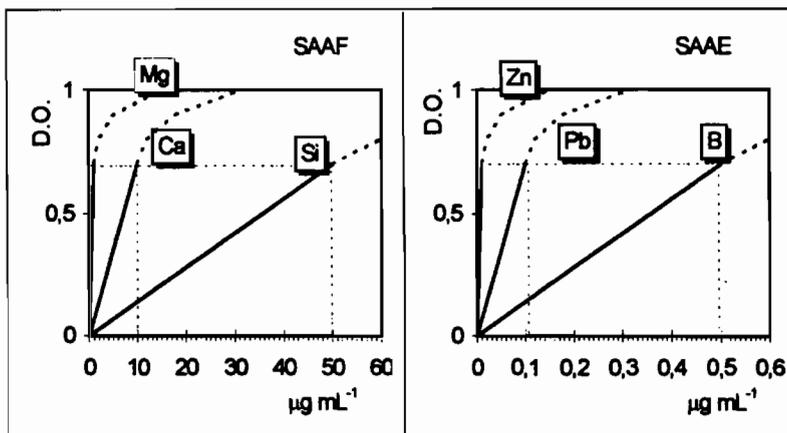


Fig. 9. — Domaines de linéarité des étalonnages pour quelques éléments par SAA de flamme (SAAF) et électrothermique (SAAE); exemples schématiques (C. Riandey, ORSTOM Bondy, comm. pers.).

Dans le cas des sols et des roches, il faut procéder à des extractions ou attaques totales ou partielles avec différents réactifs; Pinta (1980), recense 11 méthodes d'attaque. La préparation d'échantillons d'eaux et autres extraits de sols pourra être plus simple mais devra toujours faire appel à une réflexion

(filtration ou non des microparticules, acidification, changement de milieu, etc.). Une fois l'échantillon en solution, il faut se préoccuper de la correction éventuelle du milieu : dilution, ajout de correcteur de matrice, etc.

Parallèlement à la préparation des échantillons, on aura confectionné des solutions étalons soit pour l'étalonnage externe, soit par division des échantillons par la méthode des ajouts dosés (Cf. chapitre 2.11). Les solutions étalons doivent contenir un milieu aussi proche que possible de celui des échantillons, le milieu n'étant exactement le même que dans la méthode des ajouts dosés. En étalonnage externe, on aura soin d'introduire les mêmes réactifs dans les solutions étalons que dans les échantillons. On travaillera également le plus possible dans des domaines où la loi 4 est suivie, *ie* où la densité optique varie linéairement avec la concentration. La figure 9 montre que les domaines de concentration peuvent être très variables selon l'élément dosé ; elle montre aussi la grande différence de sensibilité entre les SAA de flamme et électrothermique. Les modèles d'étalonnage de type polynomial permettent d'étendre sensiblement le domaine de dosage de chaque élément, mais on doit garder à l'esprit que la précision est toujours la meilleure pour les teneurs situées vers le centre du domaine de linéarité (Cf. chapitre 2.11).

Il faut procéder au réglage du spectromètre en fonction des conditions analytiques propres à l'élément à doser : choix du type de flamme et de sa composition (Cf. 2.2 ci-dessus), choix du programme thermique en SAAE (Cf. 2.3), choix et réglage de la lampe d'émission correspondant à l'élément à doser (Cf. 2.1), réglage de la largeur de fente (bande passante), atténuation, etc. On passe alors à l'analyse proprement dite des solutions étalons et échantillons.

Les conditions de réglage d'un spectromètre peuvent être connues en se référant à la littérature ou à l'expérience du laboratoire. Mais ces conditions peuvent changer d'un appareil à l'autre, voire avec le vieillissement d'un appareil. Aussi, périodiquement, est-il bon de réoptimiser certaines conditions (Fig. 5 et 6).

3.2. Perturbations en SAA

3.2.1. Généralités

Bien que sensible et précise, la spectrométrie d'absorption atomique est sujette, comme beaucoup de techniques analytiques, à un certain nombre de perturbations qu'il faut connaître pour y remédier (Cf. 2.3). Pour une vue d'ensemble de ces problèmes, on se reportera à Riandey (1979). Les perturbations peuvent être de divers ordres physiques et chimiques. Seules seront abordées ici, les principales perturbations susceptibles d'affecter le rendement du processus d'atomisation et par suite la sensibilité du dosage. Il s'agit :

- des interactions de dissociation,
- des interactions d'ionisation,
- des interactions d'oxydoréduction,
- des interactions chimiques.

3.2.2. Perturbations de dissociation

Pour arriver à l'atomisation, les molécules doivent être dissociées à haute température selon des équilibres du type : $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^0 + \text{Cl}$

L'excès de chlore, en milieu acide chlorhydrique par exemple, déplace l'équilibre vers la gauche et il y a perte de sodium à l'état atomique. Ces interactions minorent donc l'absorbance.

Cependant, elles sont très peu sensibles et n'induisent pas une erreur de dosage si on utilise des solutions étalons de même concentration en acide chlorhydrique que les solutions des échantillons. Pour une bonne sensibilité, il est tout de même conseillé de travailler en milieu acide chlorhydrique le plus dilué possible (1 %).

3.2.3. Perturbations d'ionisation

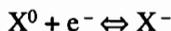
Il a été montré ci-dessus que l'ionisation est un phénomène néfaste car elle diminue l'absorption atomique des atomes neutres. En présence du seul atome à doser, il est facile de prévoir l'ionisation en fonction de la température, et des tables donnent les potentiels d'ionisation des éléments (Tableau 1).

L'équilibre d'ionisation de l'élément à doser M peut s'écrire :

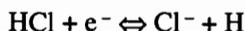


Lorsque l'élément à doser se trouve en présence d'un autre élément ionisable, la concentration en électrons libres augmente dans la flamme et, d'après la loi d'action de masse, l'équilibre se trouve déplacé vers la gauche; la concentration en ions M^+ diminue dans la flamme, en même temps qu'augmente la concentration en atomes neutre M^0 et l'absorption due à ces atomes. Le risque d'erreur est donc cette fois par excès.

D'autres interactions d'ionisation peuvent également se produire. Par exemple, l'affinité électronique des atomes d'halogènes est élevée et peut conduire à des réactions du type :



soit, en présence d'acide chlorhydrique :

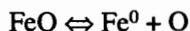


Les électrons sont ainsi captés au lieu d'être libérés et l'équilibre de l'élément dosé est cette fois déplacé dans le sens de son ionisation, ce qui conduit à une erreur par défaut. D'autres interactions de ce type peuvent également avoir lieu et au total, les perturbations d'ionisation sont donc assez fréquentes.

Ces perturbations sont cependant aisément corrigibles. Il faut d'abord éviter les températures d'atomisation excessives particulièrement pour les alcalins et autres éléments facilement ionisables. Il est souvent conseillé d'ajouter un *tampon d'ionisation*, sous forme d'un sel facilement ionisable comme les sels des alcalins : $CsCl$ $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, KCl 1 mg mL^{-1} . Le lanthane est également un tampon d'ionisation, surtout en flamme protoxyde d'azote-acétylène. Les tampons d'ionisation doivent être ajoutés à la même dose dans toutes les solutions (étalons et échantillons). Il convient également d'appliquer la même règle pour prévenir d'autres effets; par exemple, l'effet signalé des acides, n'interviendra pas sur la justesse si on uniformise l'acidité des solutions étalons et échantillons.

3.2.4. Perturbations d'oxydoréduction

Elles proviennent d'une réduction de l'oxydation d'un métal en présence d'un autre. Cette perturbation se produit surtout dans les flammes réductrices où la pression partielle de l'oxygène devient d'autant plus influençable qu'elle est faible. Par exemple, on peut considérer l'équilibre :



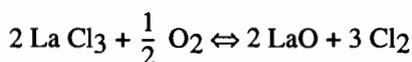
En flamme air-acétylène réductrice, l'équilibre est déplacé vers la droite et l'absorption est exaltée. En présence d'aluminium, cet effet est encore amplifié du fait de la fixation des atomes d'oxygène subsistant ou formés :



La grande affinité des atomes d'aluminium pour l'oxygène explique également l'absence d'atomisation de cet élément dans la flamme air-C₂H₂.

En flamme N₂O-C₂H₂, l'oxydation est également diminuée par le caractère réducteur de la flamme et la présence de radicaux libres tels que CN et NH. Ces perturbations peuvent aller jusqu'à 30 % du signal d'absorption. Elle concerne les éléments qui forment des oxydes stables à haute température : Mg, Ca, Fe, Al, Ti, V...

Il est possible de corriger partiellement cette perturbation en jouant sur le caractère plus ou moins réducteur de la flamme, ainsi qu'en ajoutant l'élément perturbateur aux solutions étalons. Mais la correction la plus classique est obtenue en ajoutant un excès de lanthane à toutes les solutions (étalons et échantillons). La stabilité du monoxyde de lanthane est telle qu'il fixerait l'oxygène de la flamme selon la réaction :



Cet élément se comporte donc comme un véritable tampon d'oxydo-réduction. Sa dose habituelle d'emploi est de 5 à 10 mg mL⁻¹ de solution.

3.2.5. Perturbations chimiques

Elles sont dues à la formation de composés stables entre l'élément à doser et un autre élément. Selon que le composé formé a une facilité plus grande ou moins grande que le sel initial à libérer ses atomes neutres, on aura un effet exaltateur ou déprimeur du signal (tableau 2).

La plupart des combinaisons formées dans la flamme et identifiées à la température ambiante sont des oxydes doubles de formule générale A_xB_yO_z, parmi lesquels on peut recenser quelques groupes cristallins principaux. Un groupe possède la structure du spinelle MgAl₂O₄, un autre celle de la perovskite CaTiO₃ ou quelquefois de α-Al₂O₃... Dans la flamme, le composé formé serait plus simple (CaAlO à la place de CaAl₂O₄, MgAlO à la place de MgAl₂O₄...).

Les substances organiques peuvent également former des combinaisons en phase condensée qui perturbent l'atomisation de l'élément à doser.

Les interactions chimiques sont les plus fréquentes et les plus gênantes. Selon la volatilité de la combinaison formée, on peut avoir des erreurs par défaut ou par excès dans une fourchette de 30 à 100 %. Ces interactions varient

avec la température, la hauteur de la mesure dans la flamme, son caractère réducteur (diminution de la formation d'oxydes); on peut donc jouer sur ces paramètres pour certaines corrections.

Tableau 2. Perturbations chimiques (Riandey, 1979)

Interaction	combinaison	Effet - dépression + exaltation c correction
Al/Ca	CaAl_2O_4	-
Al/Mg	MgAl_2O_4	-
Al/V	AlV_2O_4 ; AlV_2O_6	+
Ca/Mo	CaMo_2O_7	-
F/Al	AlF_3	+
F/Mg	MgF_2	-
F/Ti	TiF_4	+
F/Zr	ZrOF_2	+
Fe/Ca	CaFe_2O_4	-
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	-
Fe/Cr	FeCr_2O_4	-
Fe/Li	$\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$; LiFe_3O_8	-
Fe/Ti	FeTiO_3	-
Hf/Sr	SrHfO_3	-
La/Al	LaAlO_3	c
La/ PO_4	LaPO_4	c
	LaPO_4 ; $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	-
Mo/Ca	CaMoO_4	-
PO_4 /Ca	Apatites	-
	CaCl_2	c
	CaHPO_4 ; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-
PO_4 /Er, Eu, Y, Yb	MPO_4	-
PO_4 /Sn	$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	-
SO_4 /ER, Y	$\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$	-
SO_4 /Eu, Yb	MSO_4	-
Ti/Ba	BaTiO_3	-
Ti/Ca	CaTiO_3	-
V/Ca	$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-
Zr/Ca, Sr	MZrO_3	-

L'autre remède très conseillé est l'ajout d'additifs appelés «tampon d'interaction chimique». Plusieurs éléments peuvent convenir pour cela dont deux sont surtout efficaces : le strontium et surtout le lanthane. L'additif a pour effet de combiner l'élément perturbateur préférentiellement à l'élément dosé qui se

trouve libéré. Par exemple, le phosphore gênant est combiné par le lanthane sous forme de LaPO_4 , l'aluminium sous forme LaAlO_3 . Le tableau 3 montre la stabilité très importante de ce composé par rapport à d'autres combinaisons possibles à haute température.

La fixation préférentielle de l'élément perturbateur par le tampon au lieu de l'élément à doser est encore renforcée lorsque le tampon se trouve en large excès. Une concentration d'au moins 10 à 20 fois celle de l'élément perturbateur est conseillée. Ainsi, un excès de strontium conduira à la formation préférentielle de SrAl_2O_4 par rapport à CaAl_2O_4 , malgré la stabilité légèrement inférieure du premier composé (Tableau 3) mais conformément à la loi d'action de masse. Pour le lanthane, on conseille des ajouts fournissant une concentration finale de 5 à 20 mg mL^{-1} . La figure 10 reproduit un exemple de corrections apportées par différentes doses de lanthane sur le dosage du calcium.

Tableau 3. Stabilité thermodynamique de divers composés de quelques éléments (Riandey, 1979)

Composé	Énergie de formation (kcal mol ⁻¹) 2 000 K	Énergie de formation (kcal mol ⁻¹) 2 400 K
BeO	- 96	-
BeAl ₂ O ₄	- 345	-
MgCl ₂	-	- 73
MgCl	-	- 29
MgO	- 77	- 57
MgAl ₂ O ₄	- 333	- 284
CaO	- 96	-
CaAl ₂ O ₄	- 348	-
SrO	- 89	-
SrAl ₂ O ₄	- 339	-
BaO	- 91	-
BaAl ₂ O ₄	- 340	-
AlCl ₃	-	- 104
Al ₂ O ₃	- 248	- 216
AlO	-	- 18
Al ₂ O	-	- 67
Al ₂ O ₂	-	- 78
La ₂ O ₃	- 293	- 266
4/3 LaAlO ₃	- 360	-

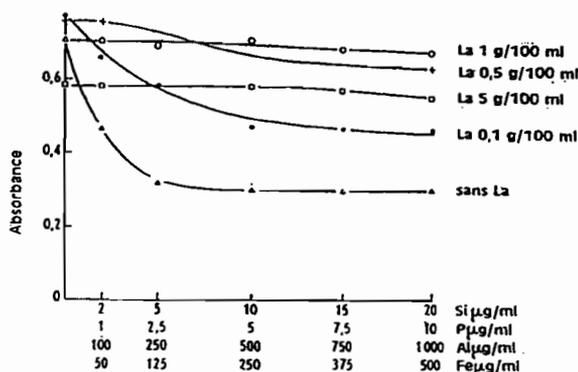


Fig. 10. — Correction simultanée des interactions du silicium (Na_2SiO_3), du phosphore (H_3PO_4), de l'aluminium (AlCl_3) et du fer (FeCl_3) sur le calcium (15 mg mL^{-1} CaCl_2 -422,6 nm) par des concentrations croissantes de lanthane sous forme de LaCl_3 (Riandey, 1979).

3.2.6. Perturbations en SAAE

Des mécanismes du même type que ceux décrits ci-dessus pour les flammes existent aussi dans les atomiseurs à fours. Ils sont quantitativement très différents : séparation plus nette entre les processus de décomposition et d'atomisation, formation de carbures avec les parois en graphite du four, etc. On se reportera au paragraphe 2.3.2 sur la programmation du cycle électrothermique qui permet de minimiser les perturbations. Ne seront mentionnés ici que les deux grands types de perturbations les plus souvent observées :

- les perturbations spectrales pouvant se manifester par des absorbances non spécifiques de valeur souvent beaucoup plus importante que dans les flammes ; elles peuvent être corrigées soit par l'utilisation de la lampe à deutérium, soit par exploitation de l'effet Zeeman ; la mise en œuvre de ces procédés permet de mesurer l'absorption non spécifique qui est soustraite de l'absorption totale (Cf. 2.5 ci-dessus) ;
- les perturbations chimiques liées au processus d'atomisation et aux déplacements des équilibres de dissociation ; leur correction demande aussi l'utilisation de modificateurs de matrice et d'analyte.

3.3. Quelques conseils pratiques

La liste des perturbations exposées en 3.2 pourrait donner à penser que la SAA est très complexe et sujette à un grand nombre d'erreurs. En fait, les perturbations liées à cette technique sont plutôt inférieures à celles attachées à la plupart des autres méthodes d'analyse dès lors qu'on se penche également sur leur étude détaillée.

En SAAF, il importe de simplifier le milieu anionique de façon à n'avoir qu'un seul anion dominant (1 % HCl ou HNO_3).

Il est bon d'avoir à l'esprit les principales perturbations possibles dès la mise au point d'une méthode d'analyse. On pourra alors contrôler la présence d'une interaction par certains ajouts ; par exemple une addition de sel de

potassium permettra de trancher entre deux types principaux d'interactions, ionisation et interaction chimique. De plus, il a été montré qu'une addition judicieuse de lanthane constituait un remède efficace en permettant de corriger trois des quatre types d'interactions, particulièrement en flamme protoxyde d'azote-acétylène.

Les tampons doivent être ajoutés aux échantillons et aux étalons en quantité minimale et constante et on réalisera des blancs contenant tous les réactifs (valeurs à déduire des résultats). Le choix de la technique d'attaque de l'échantillon, pour sa mise en solution préalable à l'analyse, peut également être défini en fonction des perturbations ultérieures : par exemple un fondant pour la solubilisation comme le métaborate de strontium sert aussi de tampon d'interaction.

D'une façon générale, les dilutions sont toujours souhaitables ; elles réduisent les interactions et permettent d'augmenter le rapport tampon/perturbateur. Une méthode générale de minimisation de l'erreur consiste aussi à travailler avec des solutions étalons en milieu complexe, contenant les mêmes éléments que les échantillons ; en pratique, il suffit d'ajouter aux étalons le ou les éléments majeurs les plus abondants ; une alternative consiste à remplacer l'étalonnage externe par la méthode des « ajouts dosés » (Cf. chapitre 2.11).

En SAAE, en particulier dans le cas des éléments « volatiles », il importe de choisir le modificateur de matrice adéquate.

Il existe aussi dans la littérature des méthodes particulières de correction des signaux d'absorption. On pourra se reporter par exemple à l'important travail réalisé par Bois *et al.* (1984), qui évalue l'amplitude d'un grand nombre d'interférences binaires en tentant de les relier à divers paramètres atomiques.

Une autre technique, utilisée, pour corriger les absorptions non spécifiques consiste à exploiter l'effet Zeeman de décomposition des raies spectrales dans un champ magnétique (Cf. 2.6, Pinta *et al.*, 1982).

Une méthode très conseillée pour s'assurer de la justesse des résultats consiste à adjoindre à chaque série d'analyse, un ou deux échantillons de référence du même type que ceux dosés. Il existe un certain nombre de matériaux de référence certifiés pour les sols et les roches dont l'emploi est conseillé. À défaut, le laboratoire utilisera ses propres échantillons types, qu'il contrôlera par divers protocoles, en SAA et avec d'autres techniques (Cf. chapitre 2.11).

3.4. Principales conditions opératoires en SAAF

Le tableau 4, extrait de Voïnovitch (1988), représente une compilation des principales conditions opératoire. Pour des actualisations, on se reportera aux données des fabricants d'appareillage et à la littérature en chimie analytique.

Tableau 4. Principales conditions analytiques en SAA (D'après Voïnovitch, 1988);
 L.D. = limite de détection, Sup = limite supérieure de la gamme de dosage, λ = longueur d'onde en nm.

Élém.	λ nm	Larg. fente	L.D. ng mL ⁻¹	Sup. $\mu\text{g mL}^{-1}$	Flamme	tampon
Ag	328,1 338,3	0,7	2 10	4	air-C ₂ H ₂ oxydante; danger de précipitation et/ou d'adsorption	
Al	369,3	0,6-0,8	20	50	N ₂ O-C ₂ H ₂ réductrice, rechercher hauteur optimale en monoélément	KCl 0,2 % La 1 %, HCl 0,3 mol L ⁻¹
As	193,7	0,5	200	50	air-C ₂ H ₂ oxydante N ₂ O-C ₂ H ₂ faiblement réductrice (PM sensible proche UV)	
B	249,8	0,7	700	500	N ₂ O-C ₂ H ₂ faiblement réductrice	
Ba	553,6	0,2-0,3	8	25	N ₂ O-C ₂ H ₂ réductrice air-C ₂ H ₂ (10 fois moins sensible)	KCl 0,5 %
Ca	422,7	0,7 0,2	0,5 5	5	N ₂ O-C ₂ H ₂ faiblement réductrice air-C ₂ H ₂	KCl 0,2 %
Cd	228,8 326,2	0,2-0,3	1	2	air-C ₂ H ₂ N ₂ O-C ₂ H ₂	(NH ₄) HPO ₄ 3 %
Co	240,7	0,2	10	5	air-C ₂ H ₂ oxydante	
Cr	357,9 425,4 427,5	0,7	3 10	5-10	air-C ₂ H ₂ réductrice	NH ₄ Cl 1-2 % ou oxine 0,5 mol L ⁻¹
Cu	324,8 327,5 249,2	0,7	0,2 20 200	5	air-C ₂ H ₂ oxydante	
Fe	248,3 253,3 372 386	0,2	5	5	air-C ₂ H ₂ oxydante	Ba, Sr ou Ca 0,03-0,04 mol L ⁻¹
Hg	253,7 253,7	0,5 0,2	250 0,01	300 0,5	air-C ₂ H ₂ oxydante vapeur froide	
K	766,5 769,9 766,5	1-2	2 5 0,5	2 2 2	air-C ₂ H ₂ oxydante	Cs ou Na 1 %

Élém.	λ nm	Larg. fente	L.D. ng mL ⁻¹	Sup. $\mu\text{g mL}^{-1}$	Flamme	tampon
Li	670,8 323,3 610,4	0,7	0,3 10 1 000	2-3	air-C ₂ H ₂ oxydante	KCl 0,1 %
Mg	285,2 202,6	0,7	0,1 50	0,5	air-C ₂ H ₂ stoechiométrique	KCl 0,2 ; La 0,1-0,5 %
Mn	279,5 403,1	0,2	2 50	3	air-C ₂ H ₂ oxydante	La 0,2 %, CaCl ₂
Mo	313,3 315,9 320,9	0,7	20 10 200	40	N ₂ O-C ₂ H ₂ réductrice air-C ₂ H ₂ très réductrice	Al 0,2 % HCl 0,01 mol L ⁻¹ NH ₄ F + Cs 0,01 mol L ⁻¹ NH ₄ Cl 2 % Na ₂ SO ₄ 0,5 %
Na	589,0 589,6 330,2	0,7	0,2 40	1	air-C ₂ H ₂ oxydante air-propane brûleur tri-fente	K ou Cs 0,1 %
Ni	232,0 341,5	0,1-0,2	5 10	5 10	air-C ₂ H ₂ très oxydante	
Pb	283,3		10	20	air-C ₂ H ₂ oxydante	
Si	251,6	0,2	50	100	N ₂ O-C ₂ H ₂ réductrice	HBF ₄ , HF 2,5 mol L ⁻¹
Sn	235,5 286,3 224,6	0,2 0,2	70 50	300 100	N ₂ O-C ₂ H ₂ Ar-H ₂	
SnH4			0,2		Hydrures	
Sr	460,7	0,7	20	5	air-C ₂ H ₂ réductrice KCl 0,3 %	La 0,2-1 %
Ti	365,4 364,3 399,0	0,2 0,5 0,5	40 200 200	200	N ₂ O-C ₂ H ₂ réductrice	KCl 0,2 %
V	318,5 318,4 318,3	0,7	40	150	N ₂ O-C ₂ H ₂ réductrice	AlCl ₃ 0,1-0,5 %
Zn	213,9 307,0	0,7-2 0,1	1 10	1 1	air-C ₂ H ₂ très oxydante	

3.5. Conditions opératoires en SAAE

Le tableau 5 indique pour divers éléments, certains modificateurs de matrice et les températures d'atomisation et de décomposition préconisées. Plus encore que pour celles du tableau 4, il est conseillé de n'utiliser les valeurs du tableau 5 qu'à titre indicatif et de réoptimiser les réglages avec ses propres appareillages et milieux de dosage (Cf. 2.3 ci dessus).

Tableau 5. Conditions d'analyses en SAAE (Hoenig et Kersabiec, 1990)

Élément	Modificateur	T décomp. °C	T. atom. °C
Al	Mg (NO ₃) ₂	1 700	2 600
Ag	Mg (NO ₃) ₂	950	2 200
As	Ni (NO ₃) ₂ Pd (NO ₃) ₂	1 400 1 500	2 500
Be	Mg (NO ₃) ₂ NH ₄ HO	1 500 1 600	2 700
Bi	Ni (NO ₃) ₂	900	2 200
Cd	Mg (NO ₃) ₂ + NH ₄ H ₂ PO ₄ Pd (NO ₃) ₂	900 800	2 200
Cr	Mg (NO ₃) ₂	1 650	2 600
Co	Pd (NO ₃) ₂	1 100	2 600
Cu	Pd (NO ₃) ₂	1 100	2 500
Fe	Mg (NO ₃) ₂	1 400	2 600
Mn	Mg (NO ₃) ₂	1 400	2 600
Mo	—	—	—
Ni	Mg (NO ₃) ₂	1 400	2 500
Pb	Mg (NO ₃) ₂ + NH ₄ H ₂ PO ₄ Pd (NO ₃) ₂	800 1 200	2 400
Se	Ni (NO ₃) ₂ Pd (NO ₃) ₂	900 1 200	2 600
Te	Ni (NO ₃) ₂ PD (NO ₃) ₂	900 1 300	2 400
Tl	H ₂ SO ₄	600	2 200
Zn	Mg (NO ₃) ₂	600	2 200

Bibliographie citée

- BOIS N., LOUVRIER J. et VOINOVITCH I.A., 1984. – Examen théorique de certaines interférences interéléments, sur binaires, en spectrométrie d'absorption atomique avec flammes. *Analisis*, 12, 396-403.
- HOENIG M. et KERSABIEC A.M. de, 1990. – *L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique*. Masson, 296 p.
- PANSU M., 1985. – OPTIMI : optimisation des mesures par utilisation de plans d'expériences et méthodologie des surfaces de réponse, *Fiches techniques Agence Nationale du Logiciel-Vandoeuvre* les Nancy-France.

- PINTA M., 1978. – *Modern methods for trace elements analysis*, Ann Arbor Science.
- PINTA M., 1979. – Atomisation dans les flammes et dans les fours. Recherches des conditions analytiques. In *Spectrométrie d'absorption atomique* Tome I. M. Pinta éd., Masson, 179-249.
- PINTA M. et LAPORTE J., 1979. – Appareillage. In *Spectrométrie d'absorption atomique* Tome I. M. Pinta éd., Masson, 1-29.
- PINTA M., 1980. – Roches, sols et minerais. In *Spectrométrie d'absorption atomique* Tome II. M. Pinta éd., Masson, 263-305.
- PINTA M., KERSABIEC A.M.de et RICHARD M.L., 1982. – Possibilités de l'exploitation de l'effet Zeeman pour la correction d'absorptions non spécifiques en absorption atomique. *Analisis*, 10, 207-215.
- PINTA M., 1985. – Spectrométrie d'absorption atomique. *Techniques de l'ingénieur 10*, P 2 825, 24 p.
- RIANDEY C., 1979. – Les perturbations. In *Spectrométrie d'absorption atomique* Tome I. M. Pinta éd., Masson, 82-178.
- URE A.M., 1991. – Atomic absorption and flame emission spectrometry. In *Soil Analysis. Modern Instrumental Techniques*, 2^e édition. K.A. Smith ed, Dekker, 1-62.
- VOÏNOVITCH I.A., 1988. – *Analyse des sols, roches et sédiments. Méthodes choisies*. Masson, 14-98.

Spectrométrie d'émission ¹

1. Principe	206
2. Spectrométrie de flamme	207
2.1. Généralités	207
2.2. Source d'atomisation : la flamme	208
2.3. Spectres d'émission	209
2.4. Exemple de mise en œuvre et d'étalonnage	210
3. Spectrométrie d'émission à plasma induit par haute fréquence ..	213
3.1. Introduction	213
3.2. Caractéristiques et perturbations de l'analyse par ICP-AES	213
3.3. Instrumentation	217
3.4. Exemple de mise en œuvre et d'étalonnage	223
3.5. Conclusion	226
4. Comparaison entre spectrométrie d'émission ICP et SAA	226
Bibliographie citée	229

1. Texte de Francis Sondag et Florence Le Cornec, Orstom, 32 Avenue Henri Varagnat, 93 140 Bondy Cedex (avec contribution des auteurs)

1. Principe

Les méthodes d'analyse par spectrométrie d'émission sont basées sur la mesure de l'intensité de l'émission de photons par des atomes ou molécules placés dans une source d'énergie. Lorsqu'un corps chimique, se trouvant par exemple en solution aqueuse, est introduit dans une source de chaleur, l'énergie fournie provoque une dissociation des combinaisons moléculaires; les atomes formés passent pendant un temps très court (de l'ordre de 10^{-8} s) à un niveau excité d'énergie E_m avant de retomber au niveau moins excité E_o . La différence d'énergie $E_m - E_o$ est restituée sous forme de photons de fréquence ν :

$$E_m - E_o = h \nu \quad (1)$$

où h est la constante de Planck.

Les transitions d'orbitales étant spécifiques de la structure de l'atome, les radiations d'émission sont caractéristiques de ce dernier et la détermination de leurs longueurs d'onde permet d'identifier l'élément qui les a émis. En outre, il y a proportionnalité entre l'intensité des radiations et la concentration en atomes. En mesurant le flux lumineux, on peut déterminer la concentration de l'élément dans le milieu émetteur.

Les premières applications de la spectrométrie d'émission remontent aux travaux de Kirchhoff et Bunsen sur le rubidium et le césium (1859). Les premiers dosages par cette méthode furent réalisés pour le sodium en 1873 et la technique se développa beaucoup dans les années 1930. À partir de 1960, le développement de l'absorption atomique se fit au détriment des méthodes d'émission. La mise au point de sources d'excitation hautement énergétiques, telles que les flammes protoxyde d'azote-acétylène ou plus récemment les torches plasma, redonnèrent cependant un véritable regain à ces méthodes. Le lecteur trouvera dans les ouvrages de Deans *et* Rains (1975), Pinta (1979; 1987) de plus larges développements sur leurs aspects théoriques.

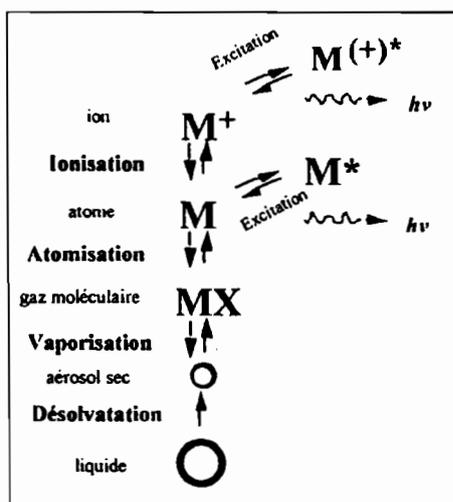


Fig. 1. — Différentes étapes du processus d'excitation - ionisation d'un échantillon.

La spectrométrie d'émission peut être mise en œuvre selon différentes modalités que l'on peut classer en fonction de la source permettant l'émission. Ils donneront accès à l'analyse d'éléments de plus en plus réfractaires à mesure que s'élève la température d'excitation depuis la flamme butane-air jusqu'au plasma. Dans la majorité des cas, l'échantillon est introduit dans la source d'énergie sous forme d'un aérosol (Fig. 1). L'énergie fournie provoque d'abord la *désolvation*, transformant l'échantillon en micro particules solides. L'étape suivante consiste en une décomposition en un gaz constitué de molécules indépendantes (*vaporisation*) qui seront alors dissociées en atomes (*atomisation*). Enfin, si l'énergie est suffisante, les atomes sont *excités* et/ou *ionisés*, soit par rayonnement soit par collision.

La suite de ce chapitre développe les deux principales méthodes d'émission utilisées actuellement : la spectrométrie d'émission de flamme et la spectrométrie d'émission de plasma. La spectrographie d'arc, beaucoup moins utilisée de nos jours, met en œuvre le passage d'un courant alternatif ou continu entre deux électrodes, le plus souvent en graphite. On obtient ainsi une source d'émission très chaude (environ 3600 °C), ce qui a pour conséquence de permettre d'exciter un nombre plus important d'éléments. La spectrographie d'émission dans l'arc présente également l'avantage de permettre l'analyse d'échantillons sous forme solide, à condition toutefois qu'ils soient conducteurs (ou rendus conducteurs par mélange avec du graphite par exemple). C'est aussi une technique qui permet, sans toutes les précautions d'une véritable analyse quantitative, d'avoir une vision rapide qualitative ou semi-quantitative de la totalité des éléments présents dans un substrat, préalablement à des analyses ciblées plus précises. Pourtant le développement de ce type d'appareillage semble avoir été interrompu au profit de celui de la spectrométrie d'émission de plasma.

2. Spectrométrie de flamme

2.1. Généralités

Le rayonnement émis dans la flamme n'est pas monochromatique, mais est constitué par un mélange de radiations. Pour en mesurer l'intensité, il est donc nécessaire d'isoler ces radiations; ce sera le rôle des filtres optiques sélectifs ou d'un monochromateur.

Les appareils se rattachent à deux dispositifs de mesure :

– photomètres de flamme : la sélection de la radiation se fait à l'aide de filtres optiques; ce sont des appareils peu onéreux, mais les éléments qu'il est possible de déterminer sont peu nombreux : K-Na-Li-Ca principalement. Ces appareils donnent satisfaction pour les analyses de série les plus courantes sur les sols;

– spectrophotomètres : la sélection des raies se fait avec un monochromateur; ils donnent accès au dosage d'un grand nombre d'éléments (entre autres, le magnésium difficilement dosable avec les appareils à filtres optiques) avec diminution des interférences d'ordre spectral.

Les appareils à filtres sont d'une grande robustesse; du fait de la grande surface offerte à l'éclairement, le flux de photons est important et peut être enregistré par des moyens de mesure simples ce qui aboutit à des appareils peu

coûteux et de maintenance aisée. Mais cette solution n'est valable que pour doser des éléments dont les longueurs d'onde des rayonnements sont suffisamment séparées. Par contre, pour étudier des spectres riches en raies, souvent très voisines, il faut avoir recours à des appareils disposant d'un monochromateur; la qualité du spectromètre dépend de plusieurs paramètres, dont le pouvoir de résolution. Le plus souvent les appareils commercialisés actuellement combinent un spectromètre d'émission avec un spectromètre d'absorption atomique (Cf. chap. 2.3) du fait de la grande similitude des dispositifs d'excitation et de détection.

2.2. Source d'atomisation : la flamme

Dans la majorité des cas, la solution à analyser est introduite dans la flamme sous la forme d'une solution nébulisée par le gaz comburant. La flamme a pour but de décomposer l'échantillon pour l'amener à l'état de vapeur atomique ou moléculaire et d'exciter le plus grand nombre possible d'atomes ou molécules dont on veut mesurer une radiation d'émission.

On peut distinguer deux types de flammes suivant la manière dont comburant et combustible abordent la zone de combustion :

- si le comburant et le combustible sont mélangés, on a une *flamme de pré-mélange* (air-acétylène, protoxyde d'azote-acétylène...);
- si l'écoulement est distinct (par exemple, jet de combustible pénétrant dans l'air auquel il se mélange en brûlant), on a une *flamme de diffusion* (oxygène-acétylène...).

La plupart des flammes sont un compromis entre ces deux types, avec prédominance de l'un ou l'autre selon la configuration du brûleur, la vitesse et la nature des gaz. Dans la grande majorité des cas on utilise la partie supérieure de la flamme car l'émission de fond y est plus faible et les réactions de combustion y sont plus complètes.

Tableau 1. Principaux mélanges utilisés en spectrométrie d'émission de flamme

Combustible	Comburant	Température K
Gaz de ville	Air	2 115
	Oxygène	3 015
Butane	Air	2 175
	Oxygène	3 175
Propane	Air	2 200
	Oxygène	3 125
Hydrogène	Air	2 300
	Oxygène	2 935
	Protoxyde d'azote	2 925
Acétylène	Air	2 500
	Oxygène	3 400
	Protoxyde d'azote	3 175

Différents mélanges de gaz sont utilisables; la flamme air – acétylène s'avère facile de mise en œuvre, sans danger, et permet d'exciter de nombreux éléments avec un faible fond spectral et une bonne netteté des raies d'émission. Cette flamme est plus chaude que celles obtenues avec le butane, le propane, le gaz de ville (tableau 1).

L'air peut être commodément fourni à partir d'un compresseur industriel, ayant un bon débit (par exemple 70 L mn^{-1}) et une cuve importante (100 L), gage d'un débit régulier, sans à-coup. Le compresseur doit comporter un dés-huileur pour décontaminer l'air avant sortie du réservoir. L'acétylène provient de bouteille commerciale. Les deux gaz sont introduits dans le brûleur par l'intermédiaire d'un groupe de détente à deux étages; le réglage final est obtenu par un robinet à pointeau. Un tel montage doit permettre de stabiliser les débits à $\pm 1,5 \%$ de variation relative.

2.3. Spectres d'émission

2.3.1. Caractéristiques

Selon que l'on a des molécules, des atomes ou des ions, on obtient des spectres de bandes ou de raies dont les positions sont caractérisées par une longueur d'onde (tableau 2). En plus du spectre produit par les éléments présents dans la solution injectée, la flamme a elle aussi une émission propre. Les flammes air – acétylène produisent un spectre provenant de bandes OH et un fond continu dû à la dissociation de molécules de CO entre 300 et 500 nm, avec un maximum autour de 450 nm.

2.3.2. Interférences

Les principales interférences sont d'ordre physique et chimique, liées à la matrice analysée :

- formation de combinaisons stables dans la flamme, de type Ca-P-O ou Ca-Al-O par exemple;
- variations de la salinité ou de la viscosité des solutions influant sur la nébulisation;
- perturbations d'ionisation dans des matrices chargées en éléments à faible énergie d'ionisation : pour les alcalins dans une flamme air – acétylène par exemple, le degré d'ionisation varie de 5 % pour Li à 82 % pour Cs, en passant par environ 50 % pour K.

Ces interférences concernent principalement les alcalins et les alcalino-terreux :

- pour les alcalins, les perturbations sont relativement minimales et il est possible d'effectuer des mesures directes, sauf dans le cas d'une forte présence d'un alcalin par rapport à l'autre; il peut apparaître un effet exaltateur, par exemple, pour la détermination du sodium en présence de beaucoup de potassium; l'ajout de calcium, en présence de beaucoup d'aluminium, permet une meilleure détermination de Na-K-Li;
- dans le cas des alcalino-terreux, le principal élément perturbé est le calcium; cette perturbation très importante est le fait principalement de l'aluminium et d'anions, tel l'ion phosphate.

Tableau 2. Principales raies excitées dans la flamme air – acétylène pour les éléments dosés couramment (d'après Dean et Rains, 1975)

Élément	Longueur d'onde d'émission en nm	Intensité relative
Ba	553,55	
Ca	422,67	
Cs	852,11 894,35	10 000 5000
K	766,49 769,90	400 000 200 000
Li	670,79	700 000
Mg	285,21	
Mn	403,08	
Na	589,00 589,59	800 000 400 000
Rb	780,02 794,47	50 000 25 000
Sr	460,73	

Dans tous les cas, pour mettre au point un dosage, il est nécessaire de connaître la droite d'étalonnage, dans un premier temps en construisant la courbe à partir de solutions pures. La comparaison avec la courbe obtenue en présence d'ions perturbateurs renseignera sur l'importance de la perturbation.

On peut également utiliser la méthode des « ajouts » (Cf. chapitre 2.11). On prélève deux aliquotes A et B de la solution à doser; dans l'aliquote B, on ajoute une concentration connue C_e de l'élément à doser et on mesure les intensités I_a et I_b de l'émission des deux solutions. Le rapport $C_e/(I_b - I_a)$ va permettre de construire la courbe d'étalonnage perturbée.

2.4. Exemple de mise en œuvre et d'étalonnage

2.4.1. Généralités

Cet exemple concerne le dosage de K et Na échangeables dans les sols par la méthode au chlorure de baryum (Gillman 1979). Les cations échangeables sont extraits par une solution de $BaCl_2$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contenant 1 % de $CsCl_2$; leur dosage est effectué directement sur cette solution.

Les spectres d'émission des alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs) sont particulièrement intenses et se prêtent donc très bien à la détermination quantitative de ces éléments dans les solutions aqueuse. L'émission correspondant à la transition entre le niveau de base et celui de première excitation donne souvent lieu à un doublet (tableau 2), la radiation de plus courte longueur d'onde présentant une intensité approximativement double de celle de plus grande longueur d'onde. Dans les flammes très chaudes, d'autres radiations sont émises mais leur utilité analytique est faible; elles créent en fait plutôt des interférences spectrales pour d'autres éléments.

2.4.2. Conditions opératoires et étalonnage

Les conditions opératoires sont naturellement liées à la qualité de l'appareillage, mais elles proviennent également des réglages : position du brûleur, régularité de l'alimentation en gaz et en solution de la flamme...

Tableau 3. Paramètres instrumentaux pour le dosage de K et Na par émission de flamme

	K	Na
Longueur d'onde (nm)	766,49	589,00
Fente (nm)	1,00	0,50
Pression d'air (bar)	4,00	4,00
Pression acétylène (bar)	0,80	0,80
Temps d'intégration (s)	3	3

Dans le présent exemple, on utilise une flamme air – acétylène avec un brûleur parallèle au détecteur. Les mesures sont effectuées en triple, la moyenne étant utilisée pour la construction des courbes d'étalonnage. Un « blanc » est mesuré dans chaque série d'analyse et son intensité est soustraite des étalons et des inconnus. Les paramètres instrumentaux sont repris tableau 3.

Pour le potassium, la mesure de l'intensité (I) des 4 étalons de concentration C (tableau 4) peut être ajustée à une droite (Fig. 2) d'équation :

$$I = 0,145 + 0,133 C \quad (2)$$

avec un coefficient de détermination de 99,6 % et une erreur de justesse en % ($100 \times (C_{\text{estimée}} - C_{\text{étalon}})/C_{\text{étalon}}$) acceptable puisque inférieure à 2 % sur les valeurs des estimations pour les teneurs supérieures à 3 mg L⁻¹.

Tableau 4. Intensités d'émission et estimation de l'erreur d'étalonnage pour K (équation 2)

Étalons C mg L ⁻¹	Lecture I	C estimés	Erreur de justesse %	Intervalle de confiance à 95 %
1,0	0,27	0,94	- 6	± 0,46
2,0	0,42	2,07	3,5	± 0,39
3,0	0,55	3,05	1,7	± 0,40
4,0	0,67	3,95	- 1,3	± 0,45

L'observation attentive de cet étalonnage montre pourtant certaines limitations de l'appareillage utilisé. Pour une teneur nulle en potassium, le signal n'est pas tout à fait négligeable ($I = 0,145$), ce qui indique un bruit de fond ne provenant probablement pas du signal spécifique du potassium avec une

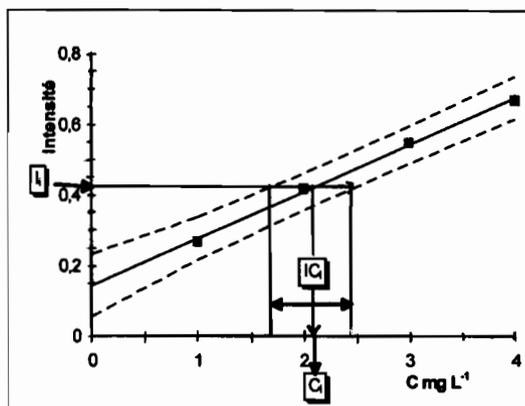


Fig. 2. — Étalonnage du potassium par émission de flamme selon l'équation 2 :
 ■, trait plein = valeurs réelles et prédites des étalons,
 traits pointillés = intervalles de confiance à 95 % pour l'erreur d'étalonnage,
 I_i = intensité du signal d'une solution inconnue, C_i = teneur correspondante à ce signal, IC_i = intervalle de confiance à 95 % pour C_i .

influence néfaste sur la limite de détection lorsque cet élément est à l'état de trace. L'intervalle de confiance (détail des calculs au chapitre 2.11) sur la concentration correspondant au signal d'une solution inconnue, est assez important (tableau 4 et Fig. 2), malgré la valeur élevée du coefficient de détermination. En fait, cet ajustement peut être encore amélioré par la prise en compte d'une légère courbure comme dans le cas ci-dessous du sodium où ce phénomène est plus flagrant.

Tableau 5. Intensités d'émission
 et estimation de l'erreur de justesse de l'étalonnage Na

Étalons mg L ⁻¹	Lecture	Étalons estimés mg L ⁻¹	Erreur de justesse (%)
5,0	0,385	4,96	- 0,80
10,0	0,568	10,14	1,40
15,0	0,694	14,80	- 1,31
20,0	0,793	20,10	0,52

En effet, pour le sodium, l'intensité des 4 étalons (tableau 5) fournit une courbe (Fig. 3) dont l'équation est approchée par un polynôme du second degré d'équation :

$$I = 0,17 + 0,048 C - 0,00084 C^2 \quad (3)$$

avec un coefficient de détermination de 0,9995 ; l'erreur de justesse est inférieure à 2 % sur toute la plage d'étalonnage.

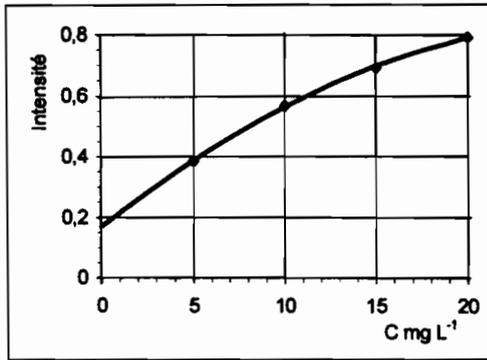


Fig. 3. — Courbe d'étalonnage du sodium (équation 3).

3. Spectrométrie d'émission à plasma induit par haute fréquence

3.1. Introduction

La spectrométrie d'émission atomique, utilisant la technique du **plasma d'argon** induit par haute fréquence (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry ICP-AES*) comme source d'ionisation et d'excitation, a connu un essor considérable ces trente dernières années. Aujourd'hui, cette méthode analytique multi-élémentaire est largement diffusée et employée en routine dans de nombreux laboratoires, dans des domaines extrêmement variés dont notamment l'environnement ou la géologie (Riandey *et al.*, 1982; Cresser *et al.*, 1994). Plusieurs ouvrages décrivent de façon détaillée le principe, l'instrumentation et donnent des exemples d'applications de cette technique (Trassy et Mermet, 1984, Boumans, 1987, Thompson et Walsh, 1989, Sharp *et al.*, 1994)

Le terme « plasma » désigne des gaz partiellement ionisés, macroscopiquement électriquement neutres. La source *ICP* apparaît comme une flamme blanche, brillante et très intense qu'il est dangereux de regarder sans protection visuelle. Sa température (> 5000 K) plus élevée que celles des flammes chimiques (3000 K) est à l'origine de l'intérêt qu'elle a suscité en analyse. En effet à ces températures, non seulement la plupart des espèces moléculaires sont parfaitement dissociées, mais les rendements en atomes excités et/ou ionisés sont aussi bien supérieurs. Ceci permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments avec une très bonne sensibilité mais induit également deux risques : i) une limite de détection peu performante pour les éléments volatils (alcalins), ii) risques d'erreurs provenant d'interférences spectrales en raison d'un grand nombre d'espèces à l'état atomique ou ionisé.

3.2. Caractéristiques et perturbations de l'analyse par ICP-AES

3.2.1. Généralités

L'analyse par *ICP-AES*, comme toutes les méthodes d'émission, est une *méthode multi-élémentaire*. Elle permet la *détermination quantitative* d'un

grand nombre d'éléments de la classification périodique (environ 70 pour les appareils séquentiels et seulement un nombre prédéfini lors de la fabrication de l'appareil pour les instruments simultanés) et donne des *limites de détection dans l'eau de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$* pour beaucoup de ces éléments.

Comme la plupart des techniques physico-chimiques, c'est *une méthode comparative* : les concentrations élémentaires de l'échantillon inconnu sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées quotidiennement avec des solutions contenant des quantités connues des éléments à doser. Il est impératif que les étalons soient également préparés dans le même milieu ou même matrice que les échantillons. En effet, bien qu'il y ait peu d'interférences chimiques (Cf. § 3.2.2) en analyse par ICP-AES, la matrice peut, de par la nature et la concentration de ses constituants, modifier l'introduction de l'échantillon dans le plasma et donc changer les conditions d'excitation et d'ionisation de l'élément étudié. Enfin, *ces courbes d'étalonnage sont linéaires sur plusieurs ordres de grandeur* (0,01-1000, 0,1-10000 mg mL^{-1} ...).

3.2.2. Les perturbations

Les perturbations chimiques

Du fait de la *température élevée des plasmas* ($> 5000 \text{ K}$), non seulement l'efficacité de l'excitation et de l'ionisation est améliorée, mais aussi toutes les associations chimiques, même les plus réfractaires, sont décomposées, d'où une réduction très importante et même une élimination pratiquement totale des effets interéléments observés dans les flammes ou les fours graphite. Dans le cas d'un plasma d'argon, la température dans la zone de détection est d'environ 7000 K. Une des caractéristiques de l'ICP est que l'échantillon est introduit au centre du plasma. Il reste donc dans des zones à haute température pendant un temps relativement long, approximativement 2 ms. Ce temps de résidence de l'aérosol au centre de la décharge explique aussi en grande partie les faibles effets de matrices rencontrés en analyse.

Les perturbations spectrales

Une raie spectrale, en pratique, ne peut jamais être représentée par une valeur ponctuelle de longueur d'onde mais présente un profil recouvrant un domaine de longueurs d'onde. Les différentes causes d'élargissement des raies sont principalement liées aux mouvements et aux collisions des électrons et des atomes dans le plasma. La forme d'une raie est représentée par la figure 4.

De plus, le fait d'utiliser un plasma comme source d'excitation donne des spectres plus riches en raies que d'autres sources. Les principales perturbations rencontrées en ICP-AES sont donc les interférences spectrales qui sont très nombreuses et rendent le choix de la raie d'analyse important afin de minimiser ces problèmes. Elles peuvent être classées de la façon suivante :

1/ *Le fond continu émis par le plasma*. Ce rayonnement continu, dû essentiellement à la recombinaison radiative ($\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + h\nu_{\text{continuum}}$), se superpose à l'émission des raies. Il est proportionnel à la densité électronique. En pratique, le fond varie en fonction des conditions opératoires du plasma : l'introduction d'échantillon (viscosité et concentration des acides), le débit des gaz, la hauteur d'observation... Enfin, plus la longueur d'onde augmente, plus il devient important. Pour s'affranchir de ces variations, une correction de fond

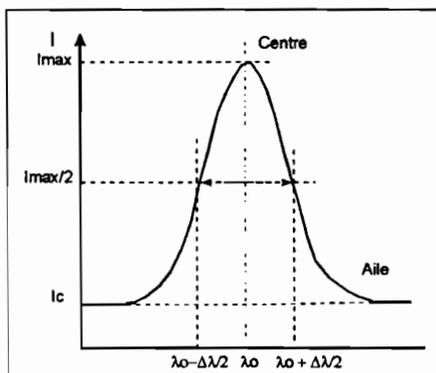


Fig. 4. — Profil d'une raie spectrale.

est, en général, nécessaire, surtout pour la détermination des traces. Plusieurs méthodes de correction existent mais il faut toujours vérifier que celle choisie convienne à la raie mesurée.

2/La lumière parasite. C'est l'ensemble des radiations autres que celles dues à la désexcitation des éléments de la solution à analyser et qui parviennent tout de même au détecteur. Elle est principalement due aux imperfections optiques et à la diffusion des particules dans le monochromateur. Aujourd'hui avec l'utilisation des réseaux holographiques, elle a fortement diminué.

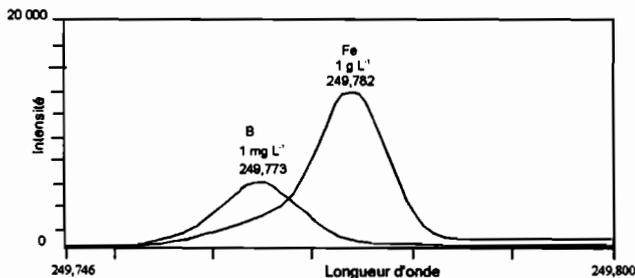


Fig. 5. — Interférence du fer sur le bore.

3/Le recouvrement total ou partiel de la raie analytique par une bande moléculaire ou une autre raie spectrale. Ce recouvrement peut provenir de différentes causes :

- des raies d'argon sont systématiquement présentes dans le plasma mais relativement peu nombreuses et bien répertoriées et il n'existe aucune raie entre 175 nm et 300 nm. Les plus intenses se situent entre 420 et 440 nm ;

- la présence d'eau conduit à la formation d'hydrogène et de radicaux OH, non détruits par un plasma Haute Fréquence. Les raies d'hydrogène sont peu nombreuses mais peuvent être assez larges. La principale bande OH est située à 306,4 nm ;

- la présence de l'air environnant conduit également à des radiations spectrales. En particulier, on observe l'émission des bandes N_2 , N_2^+ (329-590 nm) et des bandes NO situées entre 200 et 300 nm. Ces dernières ne peuvent être excitées qu'à la périphérie du plasma, les liaisons NO ne résistant pas à un séjour dans le plasma ;

– dans les solutions organiques, les spectres sont encore plus complexes. On observe les spectres de bandes de C_2 , CH, N_2 , N_2^+ , NH qui s'étendent pratiquement dans tout le domaine spectral ;

– la présence de tout autre élément que celui étudié même à faible concentration peut gêner la mesure de certaines raies (Fig. 5 : interférence du fer sur le bore, tableau 6 : exemple de raies interférentes émises autour de la raie de l'erbium à 337,276 nm). La détermination d'éléments en traces peut être également gênée par le pied de raie spectral d'autres éléments présents en forte quantité même si les longueurs d'onde ne sont pas très proches (ex : Ca 393,4 nm – 396,7 nm).

Les plus grandes compilations de lignes spectrales en ICP-AES sont présentées dans les ouvrages *An Atlas of Spectral Information* (Winge *et al.*, 1985) et *Line Coincidence Tables for ICP-AES* (volumes 1 et 2) (Boumans, 1980).

Le choix de la raie d'analyse est extrêmement important et dépend de la matrice de l'échantillon analysé. Dans les sols, la présence d'éléments majeurs peut gêner le choix des raies spectrales pour les éléments traces et éventuellement rendre impossible leur dosage direct, sans prétraitement de l'échantillon. Enfin, il est à noter que tous les appareils sont aujourd'hui équipés de logiciels, permettant de corriger certaines interférences spectrales, tels que la correction de fond ou la correction interélément, à condition d'avoir identifié au préalable ces interférences, exercice parfois délicat si la composition en éléments majeurs de la solution est mal connue et si le recouvrement de la raie analytique par une raie interférente est pratiquement totale. Il est toujours préférable d'utiliser une raie non interférée, si possible, plutôt que de nombreuses corrections. Enfin si une correction est utilisée, il faut toujours vérifier qu'elle convienne parfaitement à l'échantillon.

Tableau 6. Exemple de raies interférentes émises autour de la raie de Er à 337,276 nm. La présence de Ti dans la solution rend l'utilisation de cette raie impossible sans correction. Les autres éléments donnent des raies d'émission peu sensibles ou trop loin de celles de l'erbium et donc moins gênantes pour la mesure.

Élément	Longueur d'onde nm	Intensité
Ni	337,199	35
U	337,201	6
Sc	337,215	4 000
Ti	337,221	85
Rh	337,225	16
Nb	337,256	28
Th	337,210	7
Er	337,276	1 600
Ti	337,280	6 800
Pd	337,300	60
Zr	337,342	120
Ce	337,346	90
Ar	337,348	11
Ce	337,373	0
U	337,410	6

3.2.3. Sensibilité

Les limites de détection sont pour beaucoup d'éléments de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ ou de la dizaine de $\mu\text{g L}^{-1}$ dans l'eau pure. Elles peuvent cependant fortement augmenter dans des milieux très chargés ou complexes. L'*ICP-AES* est pour la majeure partie des éléments une méthode plus sensible que l'absorption atomique flamme, mais moins sensible que l'absorption atomique électrothermique et la spectrométrie de masse à ionisation par plasma induit par haute fréquence (*ICP-MS*). Ainsi, pour le dosage des éléments traces tels que plomb ou cadmium dans des sols non pollués, la sensibilité de l'*ICP-AES* avec un nébuleuseur classique pneumatique sera insuffisante et on préférera effectuer la détermination de ces éléments par absorption atomique électrothermique ou *ICP-MS*. De même le dosage de l'arsenic ou du sélénium dans les eaux, directement par *ICP-AES*, sera impossible, il faudra le réaliser par la méthode des hydrures couplée à l'*ICP-AES* ou à la spectrométrie d'absorption atomique flamme.

3.3. Instrumentation

La principale application de la spectrométrie d'émission atomique est l'analyse d'échantillons liquides. Ceux-ci sont pompés et convertis en aérosols (ensemble de très fines particules liquides dans un flux gazeux) par nébulisation. Cet aérosol est ensuite transporté jusqu'au plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé, excité et/ou ionisé. Les atomes et ions excités émettent des radiations caractéristiques des éléments en présence qui sont séparés par un spectromètre. Ces radiations sont détectées puis traitées en information pour l'analyste. Un appareil *ICP-AES* classique comprend donc les composants suivants (Fig. 6) :

- un système d'introduction d'échantillon qui permet d'amener l'échantillon au plasma,
- une torche,
- un générateur haute fréquence,
- un système optique qui analyse le spectre émis,
- des systèmes de détection et de traitement du signal qui permettent les déterminations qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

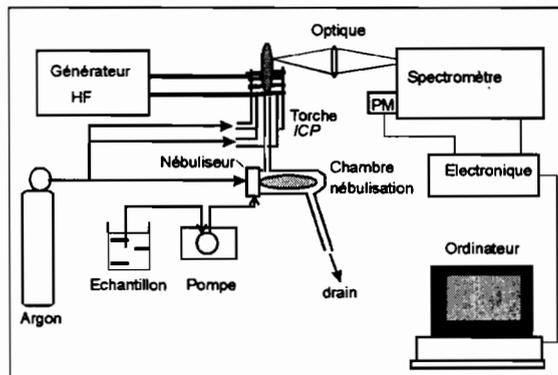


Fig. 6. — Principaux composants d'un appareil *ICP-AES*.

3.3.1. Système d'introduction de l'échantillon

La méthode d'introduction d'échantillon la plus couramment utilisée pour les liquides est la nébulisation. Le nébuliseur idéal devrait produire un aérosol fin dans lequel la distribution des tailles des gouttelettes est la plus petite possible, indépendante des caractéristiques physiques de l'échantillon (telles que la viscosité, la densité, etc.), très stable dans le temps et ceci avec une grande efficacité. Cependant bien que les techniques d'introduction d'échantillon aient occupé un rôle primordial dans la recherche et le développement de la spectrométrie atomique, elles restent encore aujourd'hui le maillon faible et limitatif dans les résultats d'analyse. Les techniques traditionnelles pour les liquides utilisent un nébuliseur pneumatique ou un nébuliseur ultrasonique.

3.3.1.1 Nébuliseurs pneumatiques

En analyse plasma, on rencontre principalement trois grandes catégories de nébuliseurs pneumatiques.

– *nébuliseurs concentriques* : les flux gazeux et liquides sont coaxiaux (Fig. 7a). Le liquide s'écoule dans un capillaire de petit diamètre ($< 0,5$ mm) jusqu'à une buse où une restriction de section accélère le gaz et crée l'aérosol. L'utilisation d'une pompe péristaltique pour entraîner l'échantillon est conseillée afin d'éviter toute variation de la quantité de liquide aspiré surtout dans le cas de solutions de viscosités différentes. Ces nébuliseurs donnent une excellente sensibilité et une bonne stabilité. Leur principal inconvénient est de se boucher facilement lors de l'introduction soit d'une particule en suspension dans la solution, soit de solutions très chargées en sels. Le nébuliseur le plus répandu est de type Meinhard, intégralement réalisé en verre, il ne peut donc être utilisé pour des solutions contenant de l'acide fluorhydrique.

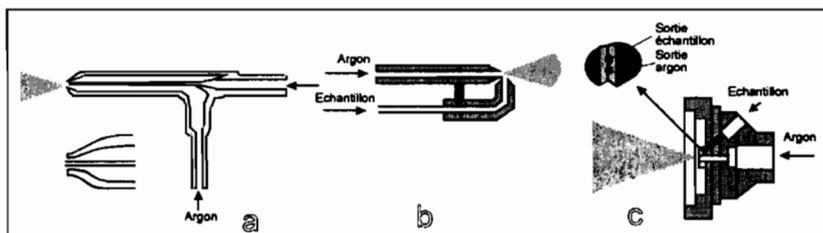


Fig. 7. — Nébuliseurs pneumatiques :
 a = nébuliseur concentrique,
 b = nébuliseur à flux croisés,
 c = nébuliseur en V.

– *nébuliseurs à flux croisés* : les axes des conduites de gaz et de liquide sont à 90° (Fig. 7b). Le liquide, aspiré par une pompe péristaltique, est introduit dans un capillaire vertical, alors que le gaz passe dans un capillaire horizontal, les extrémités des deux capillaires étant proches l'une de l'autre. Les performances de ces nébuliseurs dépendent en grande partie de l'alignement des deux conduites, c'est pourquoi elles sont souvent fixées par le constructeur.

– *nébuliseur en V (dérivé du nébuliseur Babington)* : le liquide est amené à l'aide d'une pompe péristaltique dans la rainure d'un V (Fig. 7c). Au milieu de ce dièdre, un orifice est percé par lequel arrive le gaz de nébulisation. Ces nébuliseurs existent en verre et dans de nombreux matériaux plastique résistant à l'acide fluorhydrique. Ils sont beaucoup moins susceptibles de se boucher que les nébuliseurs concentriques car le liquide peut être introduit par un capillaire d'assez gros diamètre (en général 1 mm). Ils acceptent aussi des solutions très visqueuses et sont recommandés pour toutes solutions chargées en sel et contenant des particules en suspension. Enfin, ils donnent des performances analogues aux autres nébuliseurs.

Tous ces nébuliseurs doivent être reliés à une *chambre de nébulisation* qui va trier les gouttes de l'aérosol en fonction de leur taille. En effet, le diamètre de nombreuses gouttes est souvent trop élevé pour qu'elles puissent être injectées directement dans le plasma sans entraîner des diminutions de la sensibilité ou de la répétabilité. Le rôle de la chambre est donc d'arrêter les plus grosses gouttes et de ne laisser entraîner qu'un aérosol fin et régulier vers le plasma. Cette chambre permet aussi d'atténuer les pulsations dues souvent à l'utilisation d'une pompe péristaltique. En général, une chambre de nébulisation ne laisse passer vers le plasma que les gouttes ayant un diamètre inférieur à 10 μm . Dans ce cas, *le rendement de l'ensemble nébuliseur – chambre est inférieur à 5 % pour un apport en échantillon de l'ordre du mL mn^{-1}* , les 95 % restant sont rejetés à travers un drain. Les volumes d'échantillon nécessaire à une analyse par ICP-AES sont assez importants, plus importants qu'en ICP-MS pour un grand nombre d'éléments, et surtout qu'en SAAE. Pour mesurer une dizaine d'éléments, il faut un volume minimum d'échantillon de 5 mL. Cette technique convient donc moins à la microanalyse que la SAAE.

3.3.1.2 Nébuliseur ultrasonique

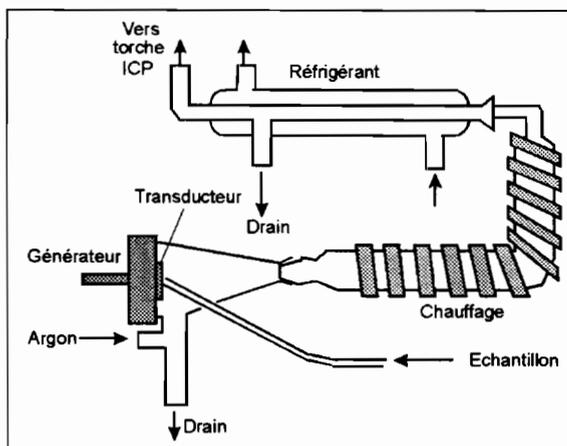


Fig. 8. — Nébuliseur ultrasonique.

Un système de nébulisation ultrasonique (Fig. 8) comporte un cristal piézoélectrique excité par un générateur à la fréquence de résonance. L'énergie

ultrasonique permet de créer l'aérosol. Ce nébuliseur a l'avantage de produire un aérosol très fin (taille moyenne des gouttelettes $1,5 \mu\text{m}$) et régulier avec un rendement très supérieur aux systèmes pneumatiques. Cependant une unité de désolvatation doit être introduite entre la nébulisation de l'échantillon et la torche pour éliminer le solvant ou l'eau également nébulisé en plus grande quantité. De tels systèmes améliorent les limites de détection d'un facteur compris entre 5 et 50 pour des milieux aqueux simples par rapport aux nébuliseurs pneumatiques. Ils n'ont cependant pas une grande facilité d'emploi et sont encore assez chers.

3.3.2. La torche

La torche est constituée de trois tubes concentriques (Fig. 9) :

- un tube extérieur en quartz,
- un tube intermédiaire en quartz,
- un tube injecteur en quartz ou alumine.

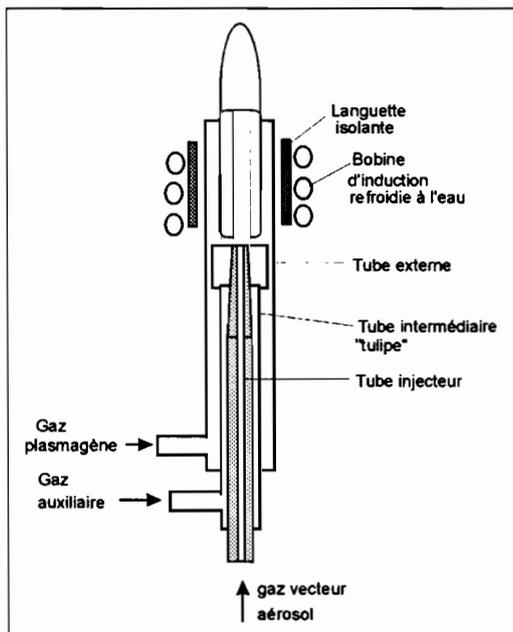


Fig. 9. — Schéma d'une torche plasma à couplage inductif.

Les trois tubes délimitent trois canaux de passage pour l'argon :

- le canal très étroit entre le tube extérieur et le tube intermédiaire, où l'argon arrive tangentiellement, reçoit le gaz destiné à l'alimentation du plasma appelé gaz plasmagène. Le débit de ce gaz est en général compris entre 8 et 17 L mn^{-1} ;
- le canal entre le tube intermédiaire et l'injecteur reçoit le gaz auxiliaire (argon) qui permet de surélever le dard du plasma par rapport à l'injecteur et au tube intermédiaire. Le débit est en général compris entre 0 et 3 L mn^{-1} ;
- le canal central où passe l'échantillon sous forme d'aérosol porté par l'argon vecteur.

Il existe des torches monobloc ou démontables, avec différents diamètres d'injecteurs suivant le type d'échantillon à analyser.

3.3.3. Générateur haute fréquence

Le générateur haute fréquence a pour fonction de fournir l'énergie nécessaire à l'obtention et au maintien du plasma. La puissance du générateur, comprise en général entre 600 et 1 500 watts, est transmise au gaz plasmagène par l'intermédiaire d'une bobine d'induction entourant le sommet de la torche. Les générateurs utilisés en ICP-AES travaillent à une fréquence comprise entre 27 et 56 MHz avec cependant un nombre croissant d'appareils fonctionnant à une fréquence de 40 MHz, pour laquelle les performances analytiques sont meilleures.

3.3.4. Système optique

Les atomes réémettent l'énergie qu'ils ont acquise dans le plasma sous la forme d'un rayonnement électromagnétique. Celui-ci est composé de longueurs d'onde caractéristiques correspondant aux différents éléments en présence. La mesure des différentes raies peut se faire soit de façon simultanée, soit de façon séquentielle, la dispersion du rayonnement étant réalisée par un réseau. Le système optique est composé de deux parties :

- le système de focalisation de la source émissive,
- le monochromateur ou le polychromateur, et le dispositif de mesure.

3.3.4.1. Système optique

Il transmet la radiation émise par le plasma vers l'entrée du spectromètre. Ce système est composé de lentilles et/ou de miroirs qui projettent l'image optique du plasma sur la fente d'entrée de l'appareil de dispersion. Sur certains appareils, un miroir supplémentaire permet de mesurer les radiations émises à différentes hauteurs dans le plasma.

3.3.4.2. Monochromateur

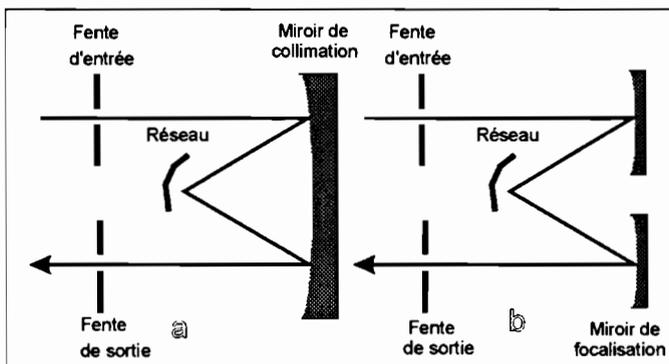


Fig. 10. — Deux types de monochromateurs :
a = montage Ebert,
b = montage Czerny-Turner.

Les deux systèmes monochromateurs les plus couramment utilisés sont les montages Czerny-Turner et Ebert (Fig. 10). Ce spectromètre comprend une fente d'entrée, un (Ebert) ou deux (Czerny-Turner) miroirs de collimation et focalisation, un réseau plan et une fente de sortie. L'analyse multi-élémentaire est réalisée séquentiellement par balayage successif aux différentes longueurs d'onde grâce à la rotation du réseau. Un monochromateur permet d'analyser près de 70 éléments de la classification périodique les uns après les autres quelle que soit la matrice de l'échantillon.

Un appareil équipé d'un monochromateur est aussi appelé appareil séquentiel.

3.3.4.3. Polychromateur

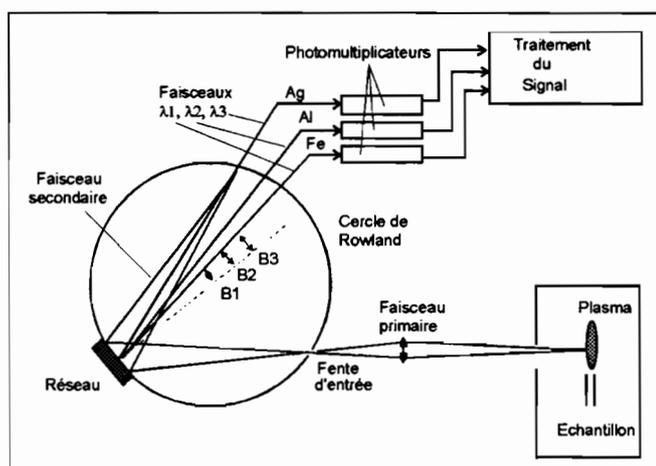


Fig. 11. — Polychromateur, montage de Pashen-Runge.

Le montage le plus classique est le montage Pashen-Runge (Fig. 11). Il comprend une fente d'entrée, un réseau concave et des fentes de sortie, tous ces éléments étant disposés sur la périphérie d'un cercle dit cercle de Rowland, dont le diamètre est égal au rayon de courbure du réseau. Le réseau est fixe et on dispose autant de fentes et de détecteurs que l'on souhaite analyser de raies, tout ceci devant être défini lors de la conception de l'appareil. Le polychromateur permet donc de mesurer simultanément seulement un certain nombre de raies prédéfinies, les autres raies n'étant pas accessibles. Un tel appareil, de par son manque de souplesse, est destiné plus spécifiquement aux analyses de routine ; il est peu adapté à l'analyse dans un laboratoire de recherche, particulièrement pour les éléments en traces (moins bonne limite de détection). Un appareil ainsi équipé est dit appareil simultané. Sa caractéristique principale est une grande rapidité d'analyse. Il est possible de coupler sur une même torche les deux types d'appareil : séquentiel et simultané.

Les réseaux sont soit gravés, soit holographiques, soit à échelle. Ils ont de 600 à 4 200 traits par millimètre. Le domaine spectral atteint par ces appareils s'étend de 160 à 900 nm. Pour pouvoir détecter les raies en dessous de 190 nm,

le spectromètre doit être soit sous vide soit purgé avec de l'argon ou de l'azote, afin de chasser les molécules d'oxygène qui absorbent ces radiations.

3.3.5. Détection et traitement du signal

Le rayonnement diffracté est converti en courant électrique par un photomultiplicateur, ce courant représentant une mesure relative de l'intensité de la radiation. Dans un monochromateur, un photomultiplicateur est placé derrière la fente de sortie. Dans un polychromateur, derrière chaque fente de sortie, est disposé un photomultiplicateur qui reçoit, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un miroir ou d'une fibre optique, la lumière diffractée. Le type de photomultiplicateur dépend du domaine spectral et de l'intensité du signal attendu. Peu à peu les photomultiplicateurs sont remplacés par des détecteurs à charge couplée (*Charge Coupled Device CCD*) ou à injection de charge (*Charge Injection Device CID*). Le courant est ensuite transformé en tension qui est elle-même convertie en information digitale, cette information pouvant être utilisée par l'ordinateur.

Aujourd'hui, tous les appareils sont connectés à un ordinateur qui contrôle toutes les fonctions de l'*ICP-AES* : allumage de l'appareil, réglage des gaz, recherche des longueurs d'onde, gestion des méthodes et des résultats, etc.

3.4. Exemple de mise en œuvre et d'étalonnage

3.4.1. Conditions opératoires

Les éléments majeurs mesurés dans les sols sont la silice, l'aluminium, le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le sodium, le potassium, le phosphore et le titane. Pour cette application, nous avons réalisé une fusion au métaborate de lithium pour pouvoir conserver en solution la silice des échantillons.

Tableau 7. Paramètres instrumentaux pour l'analyse quantitative des majeurs dans les sols

Élément	Si	K	Al	Na	Ca	Ti	Fe	Mg	Mn	P
Longueur d'onde (nm)	288,16	769,90	396,15	588,99	317,93	337,28	259,94	285,21	257,61	213,62
Haut. d'observ. (mm)	8	10	11	11	8	8	11	8	12	8
Temps intégrat. (s)	3	5	2	5	5	5	1	5	5	3
Puissance (kW)	1,50	0,70	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Gaz plasma (L mn ⁻¹)	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	12,0	16,5
Gaz auxil. (L mn ⁻¹)	1,5	2,25	0,75	0,75	1,5	0,75	0,75	0,75	0,75	2,25
Correct. de fond	oui									

Les conditions opératoires sont liées au type d'appareil utilisé. Suivant la mise en solution pratiquée, il faudra choisir une torche, un nébuliseur et une chambre de nébulisation adéquats avec le milieu final des échantillons. Dans le cas présent, nous avons utilisé un instrument monochromateur, avec une torche démontable et un injecteur en alumine, un nébuliseur en V et la chambre

de nébulisation classique. Pour chaque élément dosé, il faut déterminer et optimiser les conditions suivantes :

- la longueur d'onde,
- la puissance du générateur,
- le débit des gaz plasma, auxiliaire et de nébulisation,
- la hauteur d'observation dans le plasma,
- le temps et le mode d'intégration du pic,
- le mode de correction de fond,
- etc.

Les conditions retenues pour ce dosage sont présentées dans le tableau 7 : La silice est dosée séparément, tandis que tous les autres éléments sont dosés dans un seul programme.

3.4.2. Étalonnage

Tableau 8. Valeurs des paramètres de l'étalonnage selon l'équation (4) pour les 10 éléments de l'exemple. Les valeurs de «a» et «b» sont en unités arbitraires dépendant des réglages de l'appareil. N.S. = non significativement différent de 0 (risque 5 %).

Élément	pende «b»	ordonnée à l'origine «a»	coefficient de détermination R ² %	Signification de «a»
K	819	120	100,00	N.S.
Al	9 450	750	100,00	N.S.
Fe	13 830	1 200	100,00	N.S.
Ca	4 520	1 400	99,96	N.S.
Ti	54 310	1 600	99,99	N.S.
Mg	7 240	260	100,00	N.S.
Mn	93 800	1 000	100,00	N.S.
Na	42 000	6 900	99,99	N.S.
Si	335	90	99,80	N.S.
P	750	30	99,33	N.S.

Les étalons multi-élémentaires sont préparés dans le même milieu que les échantillons, c'est à dire ici en présence de la même concentration de métaborate de lithium. En ICP-AES, les courbes d'étalonnage représentant, pour chaque élément, l'intensité du signal I en fonction de la concentration C sont toujours des droites d'équation générale :

$$I = a + b C \quad (4)$$

avec un coefficient «a», en général non significativement différent de 0 si on effectue une correction du fond spectral, ce qui est le cas dans notre exemple. Le tableau 8 rapporte les valeurs de «a» et de «b», ainsi que la valeur du coefficient de détermination R² de l'ajustement pour les 10 éléments de l'exemple.

Le tableau indique également le résultat du test de signification de la constante «a» au risque 5 %. Les valeurs obtenues pour «a» et «b» ne sont pas transposables d'un dosage à l'autre car elles dépendent des réglages de l'appareil. Cependant, une forte valeur de pente «b» indique une bonne sensibilité de la méthode au dosage de l'élément correspondant. Une valeur de «a» non significativement différente de 0 est favorable à une bonne limite de détection.

Tableau 9. Erreurs de justesse en % pour les teneurs indiquées des 10 étalonnages.

Teneur	K	Al	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Na	Si	P
0,76										- 11,84
1,33							0,83			
1,67					1,74					
1,91										10,47
2,67							0,00			
3,33					- 0,60					
3,82										- 2,36
4,17								1,99		
5,33							0,00			
6,67				1,94	0,00	1,20				
8,33	- 1,50	1,68	0,83					0,36		
13,33				1,73		- 0,60				
16,66	0,60	- 0,72	- 0,60					- 0,24		
26,66				- 0,56		0,08				
33,33	- 0,06	0,00	0,09							
38,70									- 1,21	
55,75									- 0,38	
68,49									- 2,47	
77,94									- 1,35	

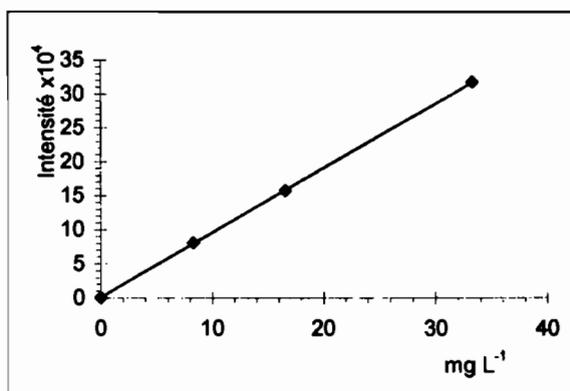


Fig. 12. — Droite d'étalonnage de Al_2O_3 .

Le tableau 9 montre les erreurs de justesse entre les teneurs réelles des étalons et les teneurs recalculées par l'équation 4. L'erreur relative de justesse est toujours plus importante pour les faibles teneurs. Cependant, dans tous les cas, elle est inférieure à 2 % sauf pour le dosage du phosphore.

La figure 12 montre un exemple de droite d'étalonnage dans le cas de l'aluminium. Nous n'avons pas reporté ici les courbes enveloppes relatives à l'intervalle de confiance (Fig. 2) car elles sont presque confondues avec la courbe de prédiction.

3.5. Conclusion

Aujourd'hui, de nombreux constructeurs proposent toute une gamme d'appareils séquentiels et simultanés de plus en plus automatisés. Cette technique tend peu à peu à remplacer dans les laboratoires, l'absorption atomique flamme. En revanche l'absorption atomique électrothermique reste encore la méthode de choix pour l'analyse des éléments à l'état d'ultra-trace et la microanalyse. Plus récemment, une nouvelle technique, la spectrométrie de masse à ionisation par plasma induit par haute fréquence (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ICP-MS*) a été introduite. L'*ICP-MS* couple un plasma dont le rôle est de produire des ions avec un spectromètre de masse comme détecteur. Elle fournit donc une information pour chaque unité de masse atomique et permet d'accéder à la mesure quantitative des différents isotopes d'un élément.

4. Comparaison entre spectrométrie d'émission *ICP* et *SAA*

L'utilisateur peut être confronté au problème du choix entre les techniques spectrométriques d'émission *ICP* et d'absorption atomique qui sont aujourd'hui très couramment utilisées dans les laboratoires d'analyses physico-chimiques. De nombreux paramètres doivent être pris en compte afin de décider du choix de l'une ou l'autre des techniques. Citons principalement :

- la sensibilité et les limites de détection,
- la justesse analytique,
- la gamme de concentration utilisable,
- l'analyse mono ou multi-élémentaire,
- la quantité d'analyte disponible (microanalyse),
- la durée de l'analyse,
- les interférences rencontrées dans l'application envisagée,
- le degré d'automatisation nécessaire,
- les coûts d'achat et de fonctionnement.

Une différence majeure entre techniques d'absorption atomique et d'émission *ICP* réside dans le fait que cette dernière permet la détermination rapide de plusieurs éléments alors que l'absorption atomique est monoélémentaire en raison de la nécessité de disposer d'une source lumineuse produisant les radiations de l'élément à doser. L'émission de flamme est quant à elle essentiellement utilisable pour les éléments alcalins.

Les limites de détection de chacune des techniques doivent être appréciées en fonction du problème posé (charge en sel dissous de la matrice, présence d'éléments interférents,...). Le tableau 10 présente les limites de détection

Tableau 10. Comparaison de limites de détection (en $\mu\text{g L}^{-1}$) dans l'eau pure entre spectrométries d'émission de plasma (*ICP-AES* et *ICP-MS*) et d'absorption atomique (flamme et électrothermique)

Élément	SAA Flamme	SAA électrothermique	<i>ICP-AES</i>	<i>ICP-MS</i>
As	500	1,00	20	0,050
Al	50	0,50	3	0,010
Ba	50	1,50	0,2	0,005
Be	5	0,05	0,5	0,050
Bi	100	1,00	20	0,005
Cd	5	0,03	3	0,010
Ce	200 000		15	0,005
Co	10	0,50	10	0,005
Cr	10	0,15	10	0,005
Cu	5	0,50	5	0,010
Gd	4 000		5	0,005
ho	80		1	0,005
In	80	0,50	30	0,010
La	4 000		0,05	0,005
Li	5	0,50	1	0,020
Mn	5	0,06	0,5	0,005
Ni	20	0,50	10	0,005
Pb	20	0,50	20	0,005
Se	1000	1,00	50	0,100
Tl	40	1,50	30	0,010
U	100 000		30	0,010
Y	500		0,5	0,005
Zn	2	0,01	1	0,020

approximative que l'on peut espérer atteindre avec chacune de ces techniques ; à titre indicatif, les limites de détection de la spectrométrie de masse à ionisation par plasma induit haute fréquence (*ICP-MS*) sont également reprise sur ce tableau.

Tableau 11. Comparaison simplifiée des caractéristiques des spectrométries d'émission de plasma (ICP-AES et ICP-MS) et d'absorption atomique (flamme et électrothermique)

	SAA Flamme	SAA électro- thermique	ICP-AES	ICP-MS
Limite de détection	Très bonne pour certains éléments	Excellente pour la plupart des éléments	Très bonne pour la plupart des éléments	Excellente pour la plupart des éléments
Vitesse d'analyse	15 s/él/échant	4 mn/él/échant.	2-30 él/mn/échant.	Tous les él. en 2-6 mn/échant.
Gamme dynamique linéaire	10 ³	10 ²	10 ⁵	10 ⁶
Précision à court terme	0,1 - 1 %	1 - 5 %	0,3 - 2 %	1 - 3 %
Précision à long terme (4h)			< 5 %	< 5 %
Interférences spectrales	pratiquement aucune	peu	fréquentes	peu
Interférences chimiques	beaucoup	beaucoup	pratiquement aucune	modérées
interférences d'ionisation	certaines	minimes	minimes	minimes
Interférences d'isotopes	non	non	non	oui
Solides dissous max.	0,5 - 3 %	> 20 %	2 - 25 %	0,1 - 0,4 %
Nombres d'éléments	> 68	> 50	> 73	> 75
Volume d'échantillon	très important	très faible	important	faible
Analyse semi-quantitative	non	non	oui	oui
Analyse isotopique	non	non	non	oui
Opération de routine	facile	facile	facile	facile
Développement de méthode	facile	expérience nécessaire	expérience nécessaire	expérience nécessaire
Opération sans surveillance	non	oui	oui	oui
Gaz combustible	oui	non	non	non
Coût opératoire	faible	moyen	élevé	élevé
Coût d'achat	faible	moyen/élevé	élevé	très élevé

La mise en œuvre de l'une ou l'autre technique doit aussi tenir compte des moyens humains (connaissances exigées), matériels (environnement physique, disponibilité des gaz...) et financiers disponibles. Le tableau 11 reprend une comparaison simplifiée de différents éléments à prendre en ligne de compte lors de l'évaluation de la technique la mieux adaptée pour résoudre un problème analytique donné.

Bibliographie citée

- BOUMANS P. W. J. M., 1980. – *Line coincidence tables for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Vol. 1 et 2, Pergamon Press, Oxford.
- BOUMANS P. W. J. M., 1987. – *Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Part I : Methodology, instrumentation and performance, and Part II : Applications and Fundamentals*. J. Wiley and Sons, New York.
- CRESSER M. S., AMSTRONG J., COOK J., DEAN J. R., WATKINS P. et CAVE M., 1994. – Atomic spectrometry update-environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 25R-85R.
- DEAN, J. A. et RAINS, T. C., 1975. – *Flame emission and atomic spectrometry*. Vol. 1 à 3. Marcel Dekker, New York.
- GILLMAN, G. P., 1979. – A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil Res.*, 17, 129-139.
- PINTA, M., 1979. – *Spectrométrie d'absorption atomique*. Tomes 1 et 2, Masson, Paris.
- PINTA M., 1987. – Spectrométrie des vibrations et des particules : spectrométrie d'émission de flamme. *Techniques de l'ingénieur* 2815, 12 p.
- RIANDEY C., ALPHONSE P., GAVINELLI R. et PINTA M., 1982. – Détermination des éléments majeurs des sols et des roches par spectrométrie d'émission de plasma et spectrométrie d'absorption atomique. *Analisis*, 10, 323-332.
- SHARP B. L., CHENERY S., JOWITT R., SPARKES S. T. et FISHER A., 1994. – Atomic spectrometry update-atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 171R-200R.
- THOMPSON M. et WALSH J.N., 1989. – *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*. Blackie and Son Ltd, 2^e édition, New York.
- TRASSY C. et MERMET J.-M., 1984. – *Les applications analytiques des plasmas haute fréquence*. Technique et Documentation, Paris.
- WINGE R. K., FASSEL V. A., PETERSON V. J. et FLOYD M. A., 1985. – *Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. An atlas of spectral information*. Elsevier, Amsterdam.

Ionométrie

1. Principe et définitions.	233
1.1. Introduction	233
1.2. Rappel théorique	233
1.3. Principe des mesures	234
1.4. Tension et pente de l'électrode	235
1.5. Sélectivité, seuil de détection	236
2. Matériels.	238
2.1. Électrodes de mesure	238
2.2. Électrode de référence	239
2.3. Ionomètres	240
3. Étalonnages et mesures.	241
3.1. Temps de réponse d'une électrode	241
3.2. Courbe d'étalonnage en « activité »	241
3.3. Détermination de la concentration ionique	242
4. Optodes (<i>Ion selective photodiode</i>)	244
Bibliographie citée.	245
Bibliographie complémentaire.	245
ANNEXES	
Annexe I. Formules de tampons d'ajustage de la force ionique.	247

Annexe II. Tableaux pour le calcul du coefficient d'activité.	248
Annexe III. Coefficients d'activité γ des solutions aqueuses à 25 °C. .	249
Annexe IV. Proposition pour ajustement des forces ioniques dans diverses solutions.	250

1. Principe et définitions

1.1. Introduction

La ionométrie au moyen d'« électrodes ioniques sélectives » (*ISE* en anglais), désigne une technique de mesure connue depuis fort longtemps dont la plus utilisée est celle de la mesure du pH (électrode de verre). À la suite d'observations sur la réponse de l'électrode de pH dans les solutions à forte concentration saline, une électrode sensible aux ions sodium fut mise au point. Puis les travaux de Ross (1967) aboutirent à l'apparition d'une électrode sensible aux ions calcium (électrodes à membrane solide). Le mouvement s'est ensuite accéléré, particulièrement sous l'influence des firmes Orion puis Fluka¹ (électrodes à membrane polymère).

Les électrodes sélectives rendent très aisées les *mesures in situ*. Elles permettent des mesures peu courantes, telles que *l'état d'ionisation et l'activité* des éléments, au lieu de leur seule concentration. Elles constituent donc un outil précieux, parfois irremplaçable pour certaines études sur le fonctionnement des sols. Toutefois leur usage à des fins purement analytiques nécessite la connaissance du sites d'utilisation.

Les déterminations peuvent se faire sans dilution, dans une large gamme de concentrations (1 à 10^{-4} mol L⁻¹ couramment, et jusqu'à moins de 10^{-6} mol L⁻¹). La grande diversité de formes qu'il est possible de donner aux électrodes, permet des mesures dans des sites difficiles d'accès et sans perturbation. Actuellement, parmi les nombreuses électrodes disponibles, il faut distinguer celles correspondant à un domaine très restreint de milieux, mises au point pour un cas particulier, et celles opérationnelles pour un large domaine qui sont le plus souvent commercialisées. La fabrication des électrodes est également accessible aux laboratoires et la plupart du temps, la synthèse des produits actifs s'avère relativement aisée (Susini, 1986). En outre, ces produits actifs sont disponibles, pour de nombreuses électrodes (ionophores Fluka¹...). Les solvants, les plastifiants et les accessoires utiles pour la réalisation des membranes sont également commercialisés.

Il faut insister sur le fait que la qualité des informations fournies par les électrodes est liée à la qualité du matériel utilisé pour les mesures. Les progrès de l'électronique permettent de développer cette méthodologie bien adaptée aux mesures, contrôles et enregistrements en continu.

1.2. Rappel théorique

La réaction des ions vis-à-vis d'une électrode est sous l'influence immédiate des autres ions présents dans la solution. L'état de la solution est exprimé par une caractéristique qui est l'activité « *a* » des ions, liée à la concentration par la relation :

$$a_x = \gamma_x C_x \quad (1)$$

1. Voir adresses en annexe 6 de l'ouvrage.

dans laquelle C_x représente la concentration molaire de l'ion x et γ_x son coefficient d'activité voisin de 1 en solutions très diluées et différent en solutions concentrées. C'est un critère du comportement de l'ion x dans la solution qui peut être approximativement calculé en partant de la relation (2) établie par Kielland en 1937 d'après Debye-Huckel, avec des concentrations allant jusqu'à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$:

$$-\log \gamma_x = \frac{AZ^2 J^{\frac{1}{2}}}{1 + BKJ^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

- γ_x = coefficient d'activité,
 A et B = constantes dépendantes du solvant (Cf. annexe II de ce chapitre),
 Z = charge ionique,
 J = force ionique,
 K = caractéristique liée à la grandeur de l'ion hydraté (Cf. annexe II de ce chapitre).

La force ionique J est calculée pour tous les ions présents, à partir de la relation (à 25°C) :

$$J = 0,5 \sum Z_x^2 C_x \quad (3)$$

- Z_x = charge de l'ion,
 C_x = concentration en mol L^{-1} .

Le coefficient d'activité ne varie donc pas linéairement avec la force ionique. Pour des forces ioniques faibles $J \leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le coefficient d'activité est voisin de 1. L'activité est alors sensiblement égale à la concentration. Il est aussi possible de calculer le coefficient d'activité, à partir des mesures faites avec une électrode spécifique.

1.3. Principe des mesures

Une électrode ionique est constituée, sensiblement comme une électrode de pH, par une membrane solide ou liquide séparant deux solutions d'un électrolyte. Aux interfaces, se créent des tensions fonction des activités a_x des ions des deux solutions.

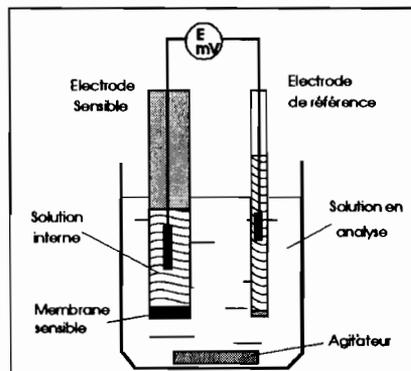


Fig. 1. — Schéma d'une mesure avec électrode sélective.

L'électrode de forme variable, est généralement formée d'un tube à l'extrémité duquel se trouve fixée la membrane sensible à l'ion considéré. La cavité intérieure contient une solution du même ion. Dans cette solution, plonge une électrode métallique prolongée par un fil coaxial qui assure la liaison électrique.

Pour la mesure dans le cas le plus simple, cette électrode est plongée dans la solution contenant l'ion « x » qui lui correspond (Fig. 1). On note la différence de potentiel qui apparaît entre elle et une électrode de référence plongeant dans la même solution. Cette différence de potentiel, qui est la somme de tous les potentiels élémentaires, peut être exprimée à partir de la relation de Nernst (4).

1.4. Tension et pente de l'électrode

La tension d'une électrode est liée, pour une certaine gamme de teneur, au logarithme de l'activité des ions libres pour lesquels elle est sensible (Fig. 2), selon la relation :

$$U = U_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_x \quad (4)$$

- U = tension développée par rapport à une référence, en mV,
 U_0 = potentiel standard de l'ion en mV pour $a_x = 1$,
 R = constante des gaz parfaits, 8,314 joules Kelvin⁻¹ mol⁻¹,
 T = température en degré Kelvin,
 F = constante de Faraday, 96500 Coulombs mol⁻¹,
 n = charge ionique, avec son signe,
 2,303 = conversion des logarithmes naturels et décimaux,
 a_x = activité de l'ion dans la solution.

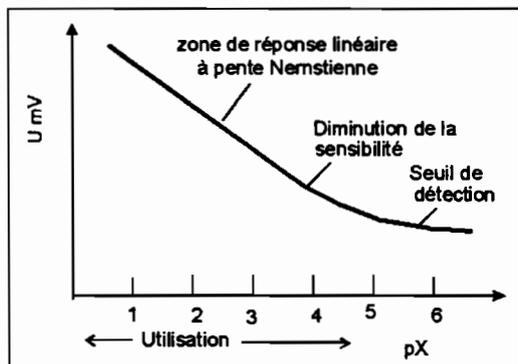


Fig. 2. — Tension en mV d'une électrode sensible à l'élément X en fonction de l'activité a_x de cet élément en solution ($pX = -\log a_x$).

On définit parfois $S = 2,303 \frac{RT}{nF}$ = pente de l'électrode ou facteur de Nernst, en mV. Cette pente qui est une caractéristique de l'électrode, dépend de la température θ en °C, de la charge de l'ion, et fait intervenir le signe de

cette charge (Fig. 2 et 3). Pour une activité croissante des cations, la tension de l'électrode s'accroît positivement (négativement pour les anions). Pour les ions bivalents, la pente est moitié moins forte que pour les monovalents (Fig. 3).

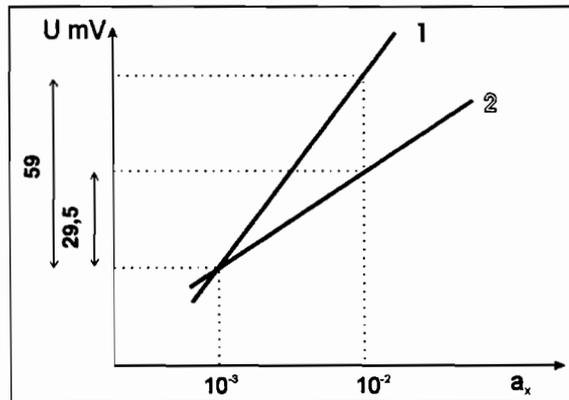


Fig. 3. — Réponse théorique d'électrodes sélectives à 25 °C :

- 1 : cation monovalent,
2 : cation bivalent.

La pente S est égale à 59,16 mV à 25 °C pour un cation monovalent. Dans les autres cas, si θ exprime la température en °C, la pente est aisément calculable par la relation :

$$S = 0,1984 \frac{(273,16 + \theta)}{n} \quad (5)$$

Aux faibles concentrations ioniques, la pente n'est plus proportionnelle aux activités, du fait de la légère solubilité de la matière constituant la membrane, et il est nécessaire de tenir compte de cette influence. En fait, beaucoup de facteurs interviennent qui modifient la réponse de l'électrode, mais les techniques de mesure décrites ci-dessous permettent, la plupart du temps, de s'affranchir de ces facteurs.

1.5. Sélectivité, seuil de détection

Dans la majorité des cas, la solution en examen contient d'autres ions que ceux à mesurer. Ceci peut avoir pour conséquence de modifier la tension liée à l'activité de l'ion mesuré, par la formation de complexes ou par précipitation. Dans d'autres cas, les ions interférents peuvent pénétrer la membrane sensible, c'est ce qui a lieu pour les membranes polymères. Tenant compte de ces influences, la tension de la chaîne de mesure est modifiée. Selon Nikolsky :

$$U = U_0 + 2,303 \frac{RT}{n_A F} \log \left(a_A + k_{AB} a_B^{\frac{n_A}{n_B}} \right) \quad (6)$$

a_A = activité de l'ion mesuré,
 a_B = activité de l'ion interférent,
 n_A = charge de l'ion mesuré,
 n_B = charge de l'ion interférent,
 k_{AB} = constante de sélectivité.

k_{AB} exprime la préférence du capteur pour l'ion « A » par rapport à l'ion « B » (interférence de B). Il est possible de déterminer la valeur de k_{AB} en mesurant la tension d'électrode dans une solution ne contenant que l'ion à mesurer, et dans une autre l'ion interférent seul :

$$U_1 = U_0 + S \log a_A$$

$$U_2 = U_0 + S \log(a_B^{n_A/n_B} k_{AB})$$

avec

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

$$k_{AB} = \frac{a_A}{a_B^{n_A/n_B}} 10^{S/\Delta U}$$

Pour $n_A = n_B$, en faisant en sorte que l'on ait $a_A = a_B$ on a :

$$k_{AB} = 10^{S/\Delta U}$$

Il est également possible d'utiliser une construction graphique. Lorsqu'on extrapole les droites PQ et RS (Fig. 4.1), on a au point d'intersection T : $U_1 = U_2$

soit $a_A = k_{AB} a_B^{n_A/n_B}$ et l'équation (6) devient :

$$U = U_0 + 2,303 \frac{RT}{n_A F} \log(2a_A).$$

Par rapport à la droite idéale (A pur), la différence de potentiel provenant de la perturbation peut donc s'exprimer par :

$$\Delta U = 2,303 \frac{RT}{n_A F} (\log(2a_A) - \log a_A) \cong \frac{18}{n_A} \quad (\text{en mV à } 25^\circ\text{C})$$

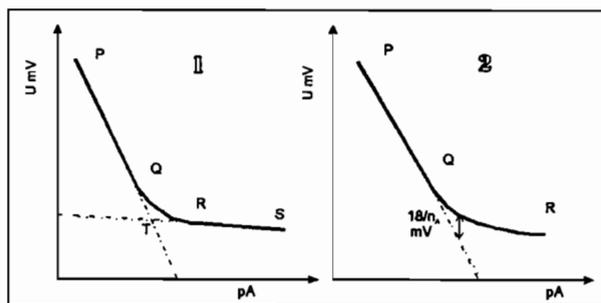


Fig. 4. — Détermination de la sélectivité d'une électrode.

Dans la situation la plus répandue, on n'observe pas de palier net pour la portion de courbe RS (Fig. 4.2). On prolonge la courbe de réponse nernstienne par extrapolation de la branche de la droite PQ à la hauteur d'un écart de $18/n_A$ mV par rapport à la courbe réelle. On obtient sur l'axe des abscisses, la valeur du seuil de détection de l'élément A dans le milieu étudié.

Pour les électrodes à membrane cristalline, l'ion interférent peut former des complexes solubles ou des précipités presque insolubles; dans ce cas, k_{AB} est représenté par le quotient des constantes de solubilité de la matière de la membrane et de la combinaison difficilement soluble, obtenue dans la solution. En prenant l'exemple de l'influence des chlorures sur l'électrode sélective Br^- :

$$k_{AB} = \frac{L_{AgBr}}{L_{AgCl}} = 3,62 \times 10^{-3}$$

$$\begin{array}{ll} L_{AgBr} & \text{produit de solubilité du bromure d'argent} = 3,98 \times 10^{-13} \\ L_{AgCl} & \text{produit de solubilité du chlorure d'argent} = 1,10 \times 10^{-10} \end{array}$$

Cette relation est utilisée pour définir la concentration maximale admise en ions Cl^- pour ne pas altérer le cristal senseur :

$$a_B = (1/k_{AB}) a_A$$

Avec une activité ionique en bromure $a_A = 10^{-4}$, on obtient :

$$a_B = \text{activité maximale de l'ion } \text{Cl}^- = 2,8 \times 10^{-2}$$

2. Matériels

2.1. Électrodes de mesure

Les électrodes ioniques se répartissent, quant aux types de capteurs, en :

- électrodes à membrane de verre : Na^+ , H^+ ;
- électrodes à membrane cristalline : Cu^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , F^- , Cl^- ;
- électrodes à membrane polymère : Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- , BF_4^- ;
- électrodes à diffusion gazeuse : NH_3 , CO_2 (sont du type pH);
- capteurs optiques « Optodes » : NH_3 ...

Les sociétés spécialisées (Orion, Metrohm, Ingold¹...) diffusent largement de nombreux modèles d'électrodes ioniques avec des variantes de fabrication pour être plus ou moins adaptées à des problèmes particuliers. Parmi ces électrodes, les plus intéressantes pour les sols sont du type à membrane (K^+ , Ca^{++} , $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, NH_4^+ , NO_3^- ...); on choisira, de préférence, des modèles à embout capteur interchangeable

Il est possible de réaliser des capteurs au laboratoire à partir de réactifs pour la confection des membranes (par exemple les produits Ionophores-Sélectro- phores de la firme Fluka). À titre d'illustration, on se reportera à la description d'une technique de préparation d'une électrode calcium (Fig. 5) décrite par Susini (1986) selon un principe imaginé par Griffith *et al.* (1972).

1. Voir adresses en annexe 6 de l'ouvrage.

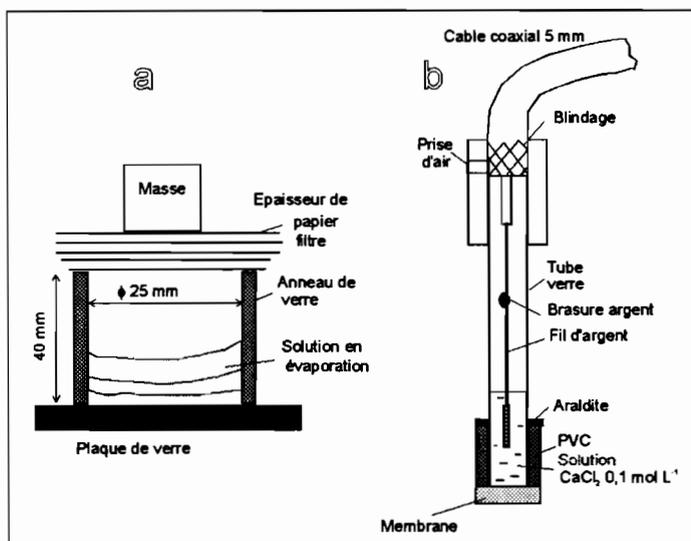


Fig. 5. — Exemple de préparation d'une électrode sélective (électrode Ca, Susini, 1986) :
 a = préparation de la membrane sensible Ca par évaporation de 2,5 mL d'une solution du mélange « 5 mL Tétrahydrofurane + 0,170 g chlorure de polyvinyle Breon 110 + 0,320 g de di-n-octylphénylphosphonate + 0,033 g d'acide di 4 (1, 1, 3, 3 tetraméthylbutyl) phénylphosphorique »; la membrane est décollée après 24 heures d'évaporation; elle peut servir à préparer 4 électrodes (b);
 b = montage de l'électrode.

2.2. Électrode de référence

Son rôle est de fournir une tension qui soit la plus constante possible et indépendante de la composition de la solution mesurée.

Elle est composée d'un conducteur métallique en contact avec un sel peu soluble de son métal et d'une solution de composition constante qui est l'électrolyte de référence. C'est cet électrolyte qui est mis en contact avec la solution pour réaliser la liaison électrique. Il est nécessaire qu'il n'y ait pas mélange libre, et cette condition est le plus couramment remplie, avec l'utilisation d'une pastille poreuse.

Au contact des deux solutions, il se manifeste une tension, dite « tension de diffusion », due à la mobilité différente des anions et des cations. Aussi le choix des électrolytes de référence joue-t-il un grand rôle dans l'obtention d'une tension aussi stable que possible. Pour permettre de s'adapter librement à la solution à mesurer et pouvoir réaliser la compatibilité entre l'électrolyte de référence et la solution, on utilise une électrode de référence à double jonction.

Il faut préférer les montages avec une référence séparée par rapport aux électrodes combinées et ne pas perdre de vue que beaucoup d'anomalies proviennent d'une défektivité de l'électrode de référence. Dans les calculs, il convient de tenir compte du potentiel propre de l'électrode, exprimé par rapport à l'électrode à hydrogène (tableau 1).

Tableau 1. Potentiels de référence par rapport à l'électrode d'hydrogène

Système de référence	Tension U (mV) vs. électrode hydrogène					
	0 °C	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C	95 °C
Chlorure d'argent : Ag AgCl c (KCl) = sat. Ag AgCl c (KCl) = 3 mol L ⁻¹ Ag AgCl c (LiCl) = sat dans l'éthanol Ag AgCl c (KNO ₃) = sat Ag AgCl c (LiClO ₄) 1 mol L ⁻¹ dans de l'acide acétique glacial	+ 220 + 226	+ 197 + 208 + 143 + 467 + 350	+ 181 + 195	+ 160 + 178	+ 138 + 160	+ 121 + 147
Calomel Hg Hg ₂ Cl ₂ c (KCl) = sat	+ 260	+ 244	+ 234	+ 220		
Sulfate mercurieux Hg Hg ₂ SO ₄ c (K ₂ SO ₄) = sat		+ 656 (22°C)				
Thalamide ^R Pt Hg. TI TICl c (KCl) = sat		- 577	- 5921	- 608	- 624	

2.3. Ionomètres

Les conditions de mesure imposées pour l'utilisation des électrodes ioniques se trouvent être sensiblement celles utilisées pour les mesures de pH. Les appareils sont ainsi ceux du pH mais avec la variable mesurée exprimée en millivolts. Il est donc nécessaire que l'appareil choisi possède une commutation pH/mV, avec une échelle en millivolts.

Cependant, ce pH-mètre doit avoir des caractéristiques plus sévères que celles d'un appareil courant : la résistance d'entrée ne sera pas inférieure à 10¹² ohms avec une résolution de 0,1 mV et une précision de ± 0,1 mV (0,001 pH).

Ainsi, pour une pente *S* de 59,16 mV, si l'on veut mesurer une activité à 1 % près, la différence de potentiel à apprécier sera :

$$U = 59,16 \log (100/100 \pm 1) = \pm 0,25 \text{ mV}$$

Il est donc impératif que la mesure se fasse avec un appareil ayant une résolution d'au moins cette valeur.

Bien entendu, l'appareil doit comporter les réglages habituels d'un pH-mètre : réglage de la température, correcteur de pente (70-100 %), potentiomètre de compensation et une sortie enregistreur. Avec un tel ionomètre, il n'est cependant pas possible de lire directement les concentrations ; celles-ci seront obtenues à partir, soit d'une courbe d'étalonnage construite avec des solutions étalons, soit par la méthode des ajouts dosés.

Il existe une catégorie de ionomètres de prix plus élevé qui offrent en plus des caractéristiques ci-dessus, un système de calcul intégré permettant de lire directement les résultats à partir des différentes techniques analytiques.

Il peut être utile de compléter l'appareillage par une unité de commutation, automatique ou manuelle admettant le branchement, à partir d'un même appa-

reil de mesure, de 4 à 6 électrodes différentes; une telle boîte possède des réglages permettant d'annuler les tensions de décalage propres à chaque électrode et de ramener, ainsi, les tensions d'origine à une même valeur, ce qui simplifie beaucoup le déroulement des mesures et les calculs.

Dans le cas d'expérimentation *in situ* sur les sols, il faut souvent multiplier les postes de mesure et les rendre indépendants quant à l'alimentation électrique. Il ne faut pas hésiter à envisager la fabrication d'ensembles de mesure facilement réalisables aujourd'hui, grâce aux nombreux composants disponibles (Loyer et Susini, 1978).

3. Étalonnages et mesures

3.1. Temps de réponse d'une électrode

Les électrodes ioniques répondent à l'activité de l'ion et ce n'est que dans le cas où la force ionique du milieu est faible, que l'activité est égale à la concentration. Avant de débiter les mesures, il est nécessaire d'être bien averti sur la question du temps de réponse de l'électrode. En effet, à l'immersion de l'électrode dans la solution à mesurer, la réponse n'est pas immédiate; suivant le milieu, le temps d'équilibre est plus ou moins long. On considère l'équilibre atteint lorsque l'écart de potentiel entre deux mesures est de l'ordre de 1 mV (Fig. 6). Dans certains cas, cela peut être très long. On fixe alors, arbitrairement, un temps qui sera reproduit dans toute la série de mesures.

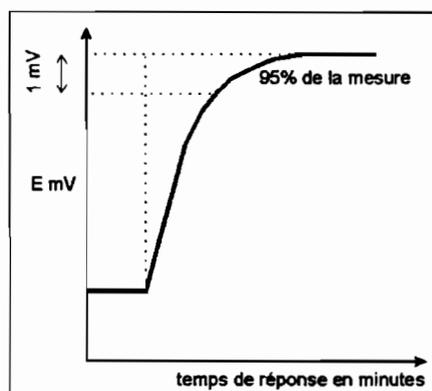


Fig. 6. — Temps de réponse d'une électrode.

3.2. Courbe d'étalonnage en « activité »

Il faut préparer soigneusement une série de solutions étalons, de force ionique connue avec de l'eau distillée et des produits très purs, afin de confectionner des solutions diluées de concentrations données.

On commence toujours l'étalonnage par les faibles concentrations. On introduit l'électrode ionique et l'électrode de référence dans chaque solution étalon à 25 °C. On note la tension après stabilisation de la mesure et on construit la courbe des valeurs trouvées. Manuellement sur papier semi-logarithmique, on

conseille comme échelle : 1 mm par mV, 60 mm par puissance de 10 de l'activité. Il est conseillé de répéter une ou deux fois par jour l'étalonnage. Si une déviation se manifeste par rapport à la courbe antérieure (très souvent, la nouvelle courbe est parallèle à la précédente), on peut agir sur le réglage de compensation de l'appareil pour rétablir la coïncidence. Certains appareils ont une échelle permettant de lire directement les activités en mol L⁻¹.

Dans de nombreuses déterminations touchant à l'équilibre des ions en solution, la connaissance de l'activité présente plus d'intérêt que celle de la concentration. La ionométrie est aussi une technique de choix pour suivre l'évolution d'une forme complexée ou insoluble (phénomène de masquage). La technique peut aussi être utilisée pour la mesure des concentrations ioniques.

3.3. Détermination de la concentration ionique

La concentration peut être calculée à partir de l'activité a_x selon l'équation (1). Malheureusement, dans la plupart des cas, on ignore le coefficient d'activité γ et la force ionique du milieu. Deux solutions s'offrent alors à l'opérateur : 1) ajuster la force ionique du milieu, 2) pratiquer la méthode des ajouts dosés (Cf. chapitre 2.11).

3.3.1. Méthode avec force ionique fixée

Le principe consiste à ajouter à l'échantillon, une certaine quantité de solution de forte force ionique, ce qui a pour conséquence d'égaliser, vers le haut, la force ionique. Il en résulte que le coefficient d'activité γ varie plus. Ces tampons portent le nom anglo-saxon de *TISAB* (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) et toute une gamme de tampons a été expérimentée pour différents ions (Cf. annexe I de ce chapitre). Il existe également des formules spéciales pour certaines techniques particulières qui ajoutent une action complexante masquant des ions fortement gênants (Susini, 1986).

On prépare, comme en 3.1, une série d'étalons correspondant à la gamme de concentrations choisies. Ces solutions sont additionnées d'un volume de tampon (*TISAB*), amenant la force ionique à une valeur peu différente de 2 (Cf. annexe IV de ce chapitre) et on détermine les valeurs des tensions correspondantes en tenant compte de la température. Avec les valeurs trouvées, on construit la courbe d'étalonnage sur une échelle semi-logarithmique. Pour les échantillons inconnus, on opère de la même façon en respectant rigoureusement la procédure utilisée pour l'étalonnage. Les concentrations sont déterminées sur la courbe d'étalonnage (Cf. chapitre 2.11) avec l'échelle logarithmique en abscisse.

3.3.2. Méthode des ajouts dosés

Cette méthode (Cf. chapitre 2.11) s'applique bien à des solutions de force ionique élevée. De plus, il n'est pas utile de connaître les autres ions présents, sauf l'existence d'ions très interférents, pour lesquels, il est alors nécessaire d'avoir recours à l'emploi de tampons complexants spéciaux. La figure 7 illustre la justesse et la reproductibilité de la méthode des ajouts dans le cas du dosage de l'ion calcium.

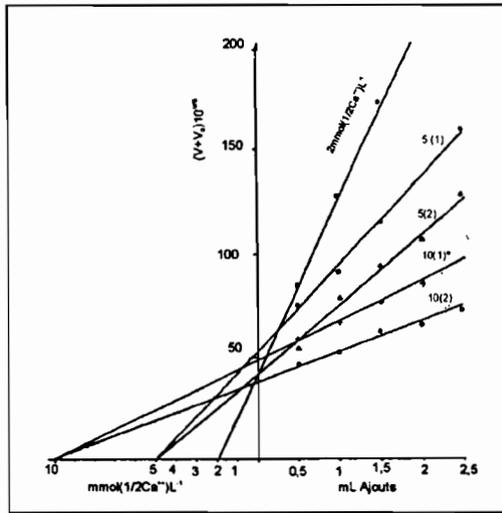


Fig. 7. — Illustration de la justesse et reproductibilité de la méthode des ajouts avec une électrode Ca (Susini, 1986) : $C_x = 2, 5$ et $10 \text{ mmol } (1/2\text{Ca}^{2+})\text{L}^{-1}$, $V_0 = 50 \text{ mL} = 25 \text{ mL tampon triéthanolamine pH } 8,4 + 25 \text{ mL H}_2\text{O}$, solution d'ajout à $100 \text{ mmol } (1/2\text{Ca}^{2+})\text{L}^{-1}$.

Avec une exigence moindre de précision, la méthode peut ici être simplifiée comme suit. À un volume V_0 de l'échantillon (d'un point de gamme), on ajoute un volume V_a d'une solution de l'ion à déterminer avec la condition que le volume V_a ne dépasse pas 1 % du volume V_0 . D'autre part, il est nécessaire que la concentration C_a de V_a soit environ 100 fois celle de la concentration supposée de l'échantillon. Dans ces conditions, on peut négliger la variation de volume apportée. La variation de concentration ΔC amenée par l'apport de V_a est :

$$\Delta C = \frac{V_a C_a}{V_0} \tag{8}$$

la concentration C_x de l'échantillon s'exprime par :

$$C_x = A \cdot \Delta C \quad \text{avec} \quad A = \frac{1}{10^{\Delta U/S} - 1} \tag{9}$$

- C_x = concentration de l'échantillon (même unité que C_a)
- A = facteur d'incrément pour $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- ΔU = variation de tension ($U_2 - U_1$) en mV
(U_1, U_2 = tensions respectives avant et après ajout)
- S = valeur de la pente de l'électrode, en mV

Pour une température différente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ΔU sera corrigé selon l'équation 5.

On peut adopter un autre mode de calcul tenant compte de la variation de volume. Il devient alors possible de choisir n'importe quel volume pour V_a :

$$C_x = C_a Q \quad \text{avec} \quad Q = \frac{V_a}{(V_0 + V_a)(10^{\Delta U/S} - V_0)} \quad (10)$$

4. Optodes (Ion selective photodiode)

Il s'agit d'un montage qui est une extension des mesures à des électrodes sélectives ne fonctionnant plus par ionométrie mais par spectrométrie moléculaire (Cf. chapitre 2.2). La membrane contenant le réactif sensible à l'ion étudié joue le rôle de filtre sélectif pour la radiation de longueur d'onde donnée correspondant au composé dosé, l'absorbance étant fonction de la concentration (Fig. 8).

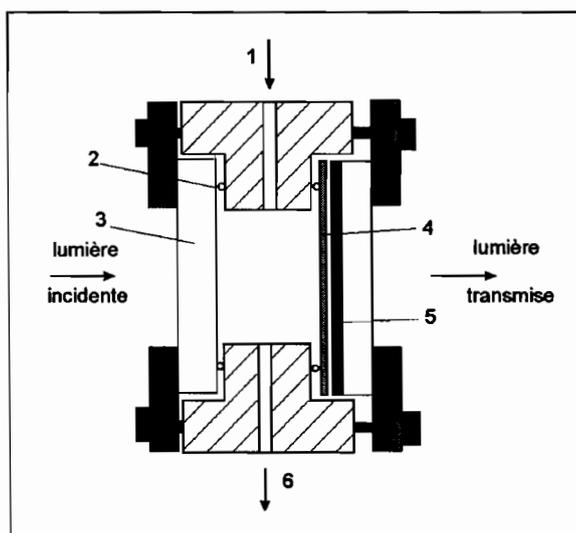


Fig. 8. — Schéma d'une cellule de mesure optode (Ozana *et al.*, 1991) :

- 1 = entrée solution,
- 2 = joint,
- 3 = plaque transparente,
- 4 = membrane perméable aux gaz,
- 5 = membrane active,
- 6 = sortie solution.

Ce système se prête à de nombreux montages pouvant être facilement miniaturisés. Par exemple, la membrane peut être directement déposée sur une photodiode, la lumière étant amenée par une fibre optique. De ce fait, ces montages pourront être installés dans des endroits peu accessibles.

Cette technique simple ne fait pas intervenir de référence. La réponse est rapide, les montages peuvent être immergés dans le milieu de réaction et elle se prête bien à des automatismes de mesures en continu. On trouvera dans Seiler *et al.* (1989), un exemple de technique de préparation d'une membrane pour NH_3 gaz.

Bibliographie citée

- GRIFFITHS G.H., MOODY G.S. et THOMAS J.D.R., 1972. – An investigation of the optimum composition of polyvinyl chloride matrix membranes use for selective calcium electrodes. *Analyst*, 97, 420-427.
- LOYER J.Y. et SUSINI J., 1978. – Réalisation et utilisation d'un ensemble automatique pour la mesure en continu et *in situ* du pH, du Eh et du pNa du sol. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, 16, 425-437.
- OZANA S., HAUSER P.C., SEILER K., TAN SSS. et MORF W.E., 1991. – Ammonia-gas selective optical sensor based on neutral ionophores. *Anal. Chem.*, 63, 640-644.
- SEILER K., MORF W. et RUSTERHOLZ B., 1989. – Design and characterization of a novel ammonium ion selective optical sensor. *Anal. Sc.*, 5, 557-561.
- SUSINI J., 1986. – Électrode ionique sensible aux ions calcium. Sa fabrication, son utilisation dans les eaux et les suspensions de sol. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*, 22, 87-104.

Bibliographie complémentaire

- ARI IVASKA, 1980. – Linear titration plots with ion selective electrodes. *Talanta*, 27, 161-164.
- BAILEY P.L., 1979. – Industrial applications for ion selective electrodes. *Ion selective electrode reviews*, 1, 81-133.
- CHENG K.L., JUI-CHI, HUNG et DA PRAGER, 1973. – Determination of exchangeable calcium and magnesium in soil by ion selective electrode method. *Microchemical Journal*, 18, 256-261.
- DOIRON E.B. et CHAMBERLAND E., 1973. – Rapid determination of exchangeable calcium in soil with the calcium electrode. *Comm. in Soil Science and Plant Analysis*, 4, 205-209.
- EBDON L., ELLIS A.T. et CORFIELD G.C., 1979. – Ion selective polymeric-membrane electrodes with immobilised ion exchange sites. *Analyst*, 104, 730-738.
- GAVACH C. et DAVION, 1979. – Prt. I Zero current potential of commercial and modified electrodes. *J. electroanal chem.*, 97, 163-170.
- GOVINGTON A.K. et REBOLO M.J.F., 1983. – Reference electrodes and liquid junction effects in ion-selective electrode potentiometry. *Ion-Selective Electrode Rev.*, 5, 93-128.
- GRAGGS A., DOYLE B., HASSAN S.K.A.G.G., MOODY G.S. et THOMAS J.D.R., 1980. – PVC ion-selective electrodes based on calcium bis diakyl- and di (4-alkylphenyl) phosphates and mixed solvent mediators. *Talanta*, 27, 277-280.
- GRAGGS A., MOODY G.S., THOMAS J.D.R. et BIRCH, 1979. – Evaluation of calcium ion selective electrodes based on Di n-alkylphenyl) phosphate sensors and their calibration with ion buffers. *Analyst*, 104, 412-418.
- HANSEN E.H., RUZICHA J. et ANIMESCHK-GHOSE, 1978. – Flow injection analysis for calcium in serum, water and waste waters by spectrophotometry and by ion selective electrodes. *Anal. chem.*, 100, 151-165.
- HORVAL G., TOTH K. et PUNGOR E., 1989. – Theoretical models of ion-selective electrode membranes. *Analytica Chimica Acta*, 216, 163-176.

- KORYTA J., 1990. – Theory and applications of ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 233, 1-30 (770 références).
- KOVDA V.A. et MATEROVA Ye. A., 1977. – Experiment in the use of ion-selective electrodes in agrochemical soil investigations. *Soviet Soil Science*, 235 (1).
- MOODY G.J. et THOMAS J.D.R., 1978. – Developments in coated-wire ion-selective electrodes. *Laboratory Practice*, 285-289.
- NACKI KAMO, KOBATAKE et TSUDA, 1980. – Limits of detection and selectivity coefficients of a PVC based selective electrodes. *Talanta*, 27, 205-208.
- THOMAS J.D.R., 1978. – Design of calcium ion selective electrodes. *Laboratory practice*, 857-861.
- ZYKINA G.K., 1985. – Determination of the ion composition of soil solutions by means of ion-selective electrodes. *Pochvovedeniye*, 4, 104-107.

Ouvrages, Revues

- KORYTA J. et DVORAK J., 1987. – Ion-selective electrode, In *Principles of electrochemistry*. Wiley, section 6.3.
- MOODY G.J. et THOMAS J.D.R., 1971. – *Selective ion sensitive electrodes*. Merrow Technical Library, England.
- MORT W.E., 1985. – *The principle of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Elsevier-Mir.
- PUNGOR E., 1978. – *Ion-selective electrodes*. Elsevier scientific publishing company.
- Revue *Ion-selective electrode reviews*, Pergamon Press.
- THOMAS R.C., 1978. – *Ion-sensitive intracellular microelectrodes*. Academic Press.
- SEILER K., 1991. – *Ionenselective optodenmembranen*. Éditions Fluka.
- YU T.R. et Ji G.L., 1993. – *Electrochemical Methods in Soil and Water Research*. Pergamon Press, 477 p.

Annexe I. Formules de tampons d'ajustage de la force ionique

ION	Réactif	Poids nécessaire pour 100 mL
Na ⁺	Tri-hydroxyméthyl amino methane (TRI) [(HOH ₂ C) ₃ CNH ₂]	12,11 g Ajuster le pH à 8... 10 avec HNO ₃
K ⁺	Chlorure de sodium NaCl 1 mol L ⁻¹ ... 0,1 mol L ⁻¹ suivant concentra- tion de K	5,84 g 0,584 g
Ca ²⁺	Chlorure de potassium KCl 1 mol L ⁻¹	7,46 g
Cu ²⁺	Nitrate de potassium KNO ₃ 1 mol L ⁻¹	10,11 g
Ag ⁺	Nitrate de potassium 2 mol L ⁻¹	20,22 g
Cd ²⁺	Nitrate de potassium KNO ₃ 5 mol L ⁻¹	50,55 g
Pb ²⁺	Perchlorate de sodium NaClO ₄ ·H ₂ O 1 mol L ⁻¹	14,05 g Ajuster le pH entre 5 et 9
F ⁻	Eau Chlorure de sodium Acide acétique CDTA complexon IV	50 mL 5,84 g 5,75 mL 0,5 g
Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	Nitrate de potassium 2 mol L ⁻¹ Nitrate de sodium 2 mol L ⁻¹	20,22 g 17 g
CN ⁻	Hydroxyde de sodium 0,1 mol L ⁻¹	0,40 g Éliminer les sulfures
SCN ⁻	Nitrate de potassium 1 mol L ⁻¹	10,11 g
NO ₃ ⁻	Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ Sulfate d'aluminium Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,1 mol L ⁻¹	1,32 g 3,42 g
BF ₄ ⁻	Sulfate d'ammonium 2 mol L ⁻¹	26,42 g
S ²⁻	Hydroxyde de sodium 2 mol L ⁻¹	8 g pH ≥ 13

Annexe II. – Tableaux pour le calcul du coefficient d'activité

Tableau II.1. Constantes A et B (équation 2) pour l'eau à différentes températures

Température	Constante A		Constante B	
	Échelle molaire	Échelle molale	Échelle molaire	Échelle molale
0	0,488	0,488	0,324	0,324
10	0,496	0,496	0,325	0,325
20	0,505	0,504	0,328	0,327
25	0,509	0,509	0,328	0,328
30	0,514	0,513	0,330	0,329
40	0,524	0,522	0,332	0,331
50	0,535	0,532	0,334	0,332
60	0,547	0,542	0,337	0,334
70	0,560	0,554	0,339	0,335
80	0,574	0,566	0,342	0,337
90	0,598	0,579	0,345	0,339
100	0,606	0,593	0,346	0,341

Tableau II.2. Valeurs de K (équation 2) de différents ions hydratés

K	ions monovalents
9	H ⁺
6	Li ⁺ , (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻ , C ₆ H ₅ CH ₂ COO ⁻
5	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺ , CHCl ₂ COO ⁻ , CCl ₃ COO ⁻
4	Na ⁺ , (CH ₃) ₄ N ⁺ , (CH ₃) ₃ NH ⁺ , (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , CH ₃ COO ⁻
3	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , TI ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻ , H ₂ (citrate) ⁻ , HCOO ⁻

K	ions bivalents
8	Be ²⁺ , Mg ²⁺
6	Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
5	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , (COO) ₂ ²⁻ , CH ₂ (COO) ₂ ²⁻ , (CHOHCOO) ₂ ²⁻ , H (citrate) ²⁻
4	Hg ₂ ²⁺ ; SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻

<i>K</i>	ions trivalents
9	Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Ce_2^{3+}
5	(citrate) 3^-
4	PO_4^{3-}

<i>K</i>	ions quadrivalents
11	Th^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}

Annexe III. Coefficients d'activité γ des solutions aqueuses à 25 °C

force ionique <i>J</i>							
	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
	Coefficients d'activité γ_i						
<i>K</i>	ions monovalents						
9	0,967	0,950	0,934	0,913	0,881	0,854	0,826
6	0,966	0,948	0,930	0,907	0,868	0,834	0,796
5	0,965	0,947	0,928	0,904	0,863	0,826	0,783
4	0,965	0,946	0,927	0,902	0,858	0,817	0,770
3	0,965	0,946	0,925	0,899	0,852	0,807	0,754
<i>K</i>	ions bivalents						
8	0,872	0,813	0,756	0,690	0,592	0,517	0,445
6	0,870	0,808	0,748	0,676	0,568	0,483	0,401
5	0,869	0,805	0,743	0,668	0,555	0,464	0,377
4	0,867	0,803	0,738	0,661	0,541	0,445	0,351
<i>K</i>	ions trivalents						
9	0,737	0,632	0,540	0,443	0,321	0,242	0,178
5	0,728	0,614	0,513	0,404	0,266	0,178	0,111
4	0,726	0,610	0,505	0,394	0,251	0,161	0,095
<i>K</i>	ions quadrivalents						
11	0,587	0,452	0,348	0,525	0,151	0,098	0,063

Annexe IV. Proposition pour l'ajustement des forces ioniques dans diverses solutions

Ion mesuré	Solution échantillon mol L ⁻¹	mL de tampon pour 50 mL échantillon	Force ionique mol L ⁻¹
Na ⁺	$c(\text{Na}^+) = 10^{-5} \dots 10^{-1}$	50	2
F ⁻	$c(\text{F}^-) \leq 0,1$ $c(\text{F}^-) = 0,1 \dots 0,5$	50 450	2
Ca ²⁺	$c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-6} \dots 10^{-4}$ $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-4} \dots 10^{-1}$ $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,1 \dots 1$	0,5 solution ISA précédem- ment diluée 1:3) 1 17	10^{-2} 8×10^{-2} 1
K ⁺	$c(\text{K}^+) = 10^{-6} \dots 10^{-4}$ $c(\text{K}^+) = 10^{-4} \dots 10^{-1}$ $c(\text{K}^+) = 0,1 \dots 1$	0,5 solution ISA précédem- ment diluée 1:4) 1 10	$1,2 \times 10^{-2}$ $1,2 \times 10^{-1}$ 1
NO ₃ ⁻	$c(\text{NO}_3^-) = 10^{-6} \dots 10^{-4}$ $c(\text{NO}_3^-) = 10^{-4} \dots 10^{-1}$ $c(\text{NO}_3^-) = 0,1 \dots 1$	0,5 solution ISA précédem- ment diluée 1:4) 1 50	4×10^{-3} 4×10^{-2} 1
BF ₄ ⁻	$c(\text{BF}_4^-) = 7 \times 10^{-6} \dots 1$	1	$1,2 \times 10^{-1}$

Techniques chromatographiques

1. Définitions et principes	252
1.1. Définition générale	252
1.2. Classification des méthodes chromatographiques	252
2. Grandeurs élémentaires de la chromatographie	253
2.1. Analogies entre techniques	253
2.2. Grandeurs de rétention	254
2.3. Grandeurs de rétention relatives	256
2.4. Efficacité d'une colonne	256
2.5. Résolution de deux composés	257
3. Pratique de la chromatographie	258
3.1. Préparation des échantillons	258
3.2. Analyses qualitatives	259
3.3. Analyse quantitative	259

1. Définitions et principes

1.1. Définition générale

Il existe de grandes analogies dans le principe entre les différentes techniques de chromatographie. Il s'agit de méthodes d'analyse permettant de séparer puis éventuellement d'identifier et de doser les constituants des mélanges. La séparation est effectuée en utilisant les différences des constantes d'équilibre des composés entre une phase mobile qui a tendance à les entraîner et une phase fixe qui a tendance à les fixer. Une illustration imagée du phénomène peut être réalisée à partir d'une tache de vin très tannique ou de café concentré sur une chemise blanche ; lorsqu'on essaie d'enlever cette tache en apportant de l'eau dessus, petit à petit, la chemise va s'humidifier (migration du front de solvant sur la phase fixe) et des auréoles vont se former et s'agrandir autour de la tache initiale ; ces auréoles sont la matérialisation de la séparation chromatographique des composés colorés de la tache entre la phase mobile (eau) et la phase fixe (tissu). M. Jourdain a peut-être fait de la chromatographie sans le savoir.

1.2. Classification des méthodes chromatographiques

Les méthodes sont classées essentiellement (Fig. 1), d'une part selon la nature de la phase fixe, d'autre part selon la nature de la phase mobile. Lorsque cette dernière est un gaz, on parlera de chromatographie en phase gazeuse (CPG), lorsqu'elle est liquide, on parlera de chromatographie en phase liquide (CPL). Les techniques de chromatographie en phase supercritique peuvent être considérées comme intermédiaires entre la CPG et la CPL mais elles ne seront pas décrites ici.

La phase fixe peut être soit un solide adsorbant, soit un liquide qui imprègne un solide. La CPG s'appellera CGS (chromatographie gaz-solide) lorsque la phase fixe est un solide adsorbant ou CGL (chromatographie gaz-liquide) lorsque la phase fixe est un liquide. De même, la CPL deviendra CLS (chromatographie liquide-solide) ou CLL (chromatographie liquide-liquide) ; dans le cas d'une phase fixe intermédiaire entre un liquide et un solide, on note la chromatographie liquide-gel (CLG) ; l'adsorbant peut être également un solide sur lequel on a greffé les molécules appropriées : chromatographie sur phase greffée (*bonded phase chromatography BPC*).

La technologie mise en œuvre constitue un autre système de classement. Dans la CPG, la séparation chromatographique sera toujours effectuée sur une colonne. Dans la CPL, on distingue les méthodes de surface et les méthodes sur colonne. Une colonne chromatographique est un tube de diamètre et de formes très divers qui va recevoir l'adsorbant sous la forme d'un remplissage ou d'une imprégnation. Les méthodes de surface peuvent utiliser comme adsorbant, directement un matériau solide, généralement du papier (tissu dans l'exemple 1.1), ou plus souvent, un matériau déposé sur une plaque inerte (verre, plastique...). La théorie qui suit se rapportera surtout aux méthodes sur colonne ; sa relation avec les méthodes de surface est fournie au chapitre 2.8.

La chromatographie en phase gazeuse met en jeu des interactions entre le soluté à séparer et la phase stationnaire. En phase liquide, les interactions sont

plus complexes car elles concernent à la fois la phase stationnaire et la phase mobile. Un autre classement des méthodes CPL est lié à la nature des phénomènes mis en jeu (Fig. 1) : chromatographie d'adsorption (CLS), chromatographie de partage (CLL et *BPC*), chromatographie d'échange d'ions, chromatographie de paires d'ions, chromatographie d'échange de ligandes et chromatographie d'exclusion. Ces diverses techniques sont explicitées au chapitre 2.8.

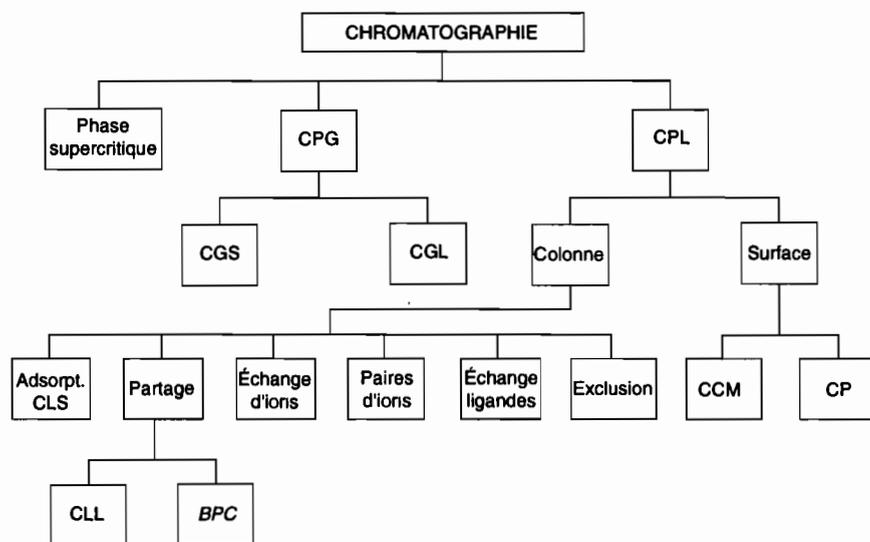


Fig. 1. — Classification des méthodes chromatographiques (CPG = chromatographie en phase gazeuse, CPL = chromatographie en phase liquide, CGS = chromatographie gaz-solide, CGL = chromatographie gaz-liquide, CLS = chromatographie liquide-solide, CLL = chromatographie liquide-liquide, *BPC* = *bonded phase chromatography*, CCM = chromatographie sur couche mince, CP = chromatographie sur papier).

2. Grandeurs élémentaires de la chromatographie

2.1. Analogies entre techniques

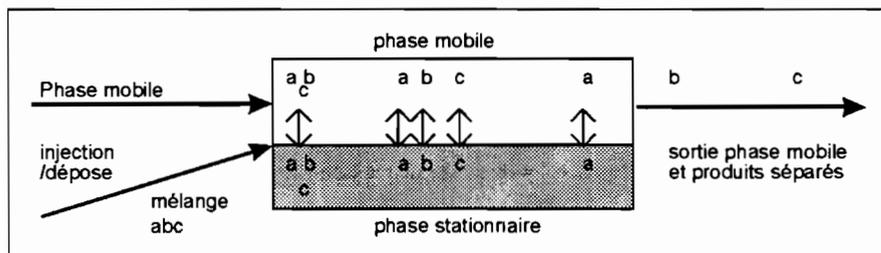


Fig. 2. — Schéma de principe de la séparation chromatographique des composés d'un mélange ternaire abc.

Dans le principe il existe de grandes analogies entre les techniques chromatographiques puisqu'elles sont toutes basées sur le partage des solutés d'un mélange entre une phase mobile et une phase fixe (Fig. 2).

Pour un système chromatographique donné, on peut caractériser la distribution de chaque soluté par un coefficient de distribution ou de partage K tel que :

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (1)$$

où C_s et C_m désignent respectivement la concentration du soluté à l'équilibre dans les phases stationnaire et mobile. Lorsque les solutés possèdent des coefficients de distribution différents, ils vont être entraînés par la phase mobile à des vitesses différentes et se retrouver séparés à la sortie du système (Fig. 2). En chromatographie de surface la séparation est matérialisée par une tache correspondant à chaque composé du mélange (auréoles dans l'exemple en 1.1). En chromatographie sur colonne, un détecteur fournit un pic de forme plus ou moins gaussienne sur un enregistreur (Fig. 3).

2.2. Grandeurs de rétention

Les formules qui suivent se rapportent à la chromatographie sur colonne liquide ou gazeuse, les paramètres utilisés en chromatographie de surface étant un peu différents. La figure 3 schématise les principaux paramètres correspondant à la séparation chromatographique d'un soluté.

La première des grandeurs expérimentales de la chromatographie est le *temps de rétention* t_R : c'est le temps qui s'écoule entre l'injection (top d'injection) et la sortie du sommet du pic (supposé symétrique) du soluté considéré.

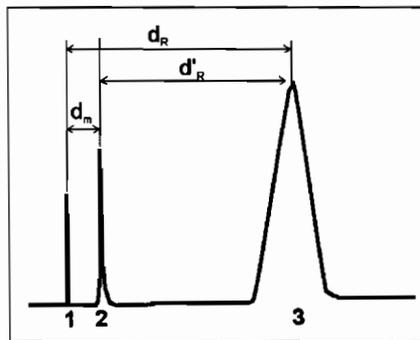


Fig. 3. — Grandeurs de rétention élémentaires d'un chromatogramme. 1 = top d'injection, 2 = sortie du pic non retenu (air ou méthane dans le cas de la CPG), 3 = sommet du pic du composé à caractériser, d_m = distance de rétention correspondant au volume mort de la colonne, d_r , d'_r = distances de rétention brute et réduite du composé.

Le temps de rétention dépend :

- de la nature du soluté,
- de la nature de la phase stationnaire et de la densité de son remplissage dans la colonne,

- du débit de phase mobile,
- de la température de la colonne,
- de la nature de la phase mobile dans le cas de la CPL.

Par contre t_R est en principe indépendant :

- de la quantité de soluté injectée (tant qu'elle demeure faible),
- de la nature et de l'abondance des autres constituants du mélange,
- de la nature du gaz porteur et de sa pression dans le cas de la CPG.

Avec une colonne et des conditions expérimentales fixées, t_R est une caractéristique qualitative du soluté étudié.

Les appareils informatisés peuvent fournir le temps de rétention en seconde. Avec un enregistreur, on mesure une distance de rétention d_R sur le papier entre le top d'injection et le sommet du pic. On a alors :

$$t_R = \frac{d_R}{V_E} \quad (2)$$

où V_E est la vitesse de l'enregistreur.

Une caractéristique plus précise d'un soluté dans des conditions expérimentales données est le temps de rétention réduit t'_R tel que :

$$t'_R = t_R - t_m \quad (3)$$

Cette grandeur est plus liée au phénomène de rétention proprement dit. En effet, t_m étant le temps de rétention du pic composé, supposé non retenu par la phase fixe, il est censé représenter le temps mis par les molécules du soluté à parcourir les vides de la colonne, temps où elles n'auront donc pas été en contact direct avec la phase fixe pour participer au processus d'échange.

Dans cette même logique, on a cherché à définir des paramètres de plus en plus indépendants des conditions expérimentales et donc susceptibles de mieux caractériser les solutés. Lorsqu'on néglige la perte de charge de la colonne, on peut définir la grandeur V_R , telle que :

$$V_R = t_R D_S \quad (4)$$

V_R appelé volume de rétention, ne dépend plus du débit de phase mobile D_S (débit volumique du gaz porteur en CPG). À température constante, c'est le volume de phase mobile qui doit parcourir la colonne depuis l'injection du soluté jusqu'au sommet du pic de sortie. De manière analogue à t_R , on définit le volume de rétention du pic non retenu et le volume de rétention réduit V'_R .

En CPG, on peut tenir compte de la perte de charge dans la colonne pour calculer un volume de rétention absolu V_N à partir du volume de rétention réduit et d'un facteur correctif établi par James et Martin, les inventeurs de la technique en 1952. Dans le cas de la chromatographie gaz-liquide, on peut calculer également un volume de rétention spécifique V_g rapporté à l'unité de masse de phase liquide stationnaire.

Le volume de rétention V_R (4) est relié au coefficient de distribution K (1) par la relation :

$$V_R = V_m + KV_S \quad (5)$$

dans laquelle V_m représente le volume de phase mobile contenue dans la colonne et V_s , le volume occupé par la phase stationnaire. Cette relation n'est valable que dans le domaine où K est indépendant de la concentration du soluté dans la phase éluante.

Pour s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne, on peut également caractériser la rétention d'un composé par le facteur de capacité k' tel que :

$$k' = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} \quad (6)$$

Pour une colonne donnée, le rapport V_s/V_m est constant et k' ne dépend que du facteur de capacité K relié lui-même directement au processus d'échange par une relation du type :

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (7)$$

où ΔG représente l'enthalpie libre de dissolution du soluté entre les phases, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Le facteur de capacité peut être déterminé expérimentalement en utilisant la relation :

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (8)$$

Le temps de rétention se trouve donc relié au facteur de capacité par la relation :

$$t_R = t_m(1+k') = \frac{L}{u}(1+k') \quad (9)$$

L étant la longueur de la colonne et u la vitesse linéaire de la phase mobile.

2.3. Grandeurs de rétention relatives

La caractérisation des solutés par une valeur de rétention relative permet de se libérer des mesures auxiliaires (débits de gaz en particulier) nécessaires au passage des distances de rétention d'_R aux volumes de rétention spécifiques V'_g . Ces grandeurs sont donc très populaires en chromatographie pour aider à l'analyse qualitative. Pour un mélange donné, il faut choisir un composé de référence R (indice = 1) et calculer les grandeurs de rétention relatives de chacun des autres composés i par le rapport d'_i/d'_R .

2.4. Efficacité d'une colonne

C'est une mesure de la finesse d'un pic par rapport à sa distance de rétention. Elle s'exprime en nombre de plateaux théoriques par référence à l'ancienne théorie de la distillation. Le nombre n de plateaux théoriques est donné par :

$$n = 16 \left(\frac{d_R}{\omega} \right)^2 = \left(\frac{d_R}{\sigma} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{d_R}{l} \right)^2 \quad (10)$$

où ω est le segment intercepté sur la ligne de base par les tangentes d'inflexion du pic (Fig. 4), σ l'écart-type du pic gaussien et l la largeur du pic à mi-hauteur.

La hauteur équivalente à un plateau théorique est liée à n et à la longueur de la colonne par :

$$h = \frac{L}{n} \quad (11)$$

Les colonnes efficaces sont caractérisées par un nombre de plateaux théoriques important, l'ordre de grandeur de n variant assez peu avec le soluté. Une colonne remplie classique de CPG peut comporter environ 2000 plateaux au mètre; l'efficacité au mètre est du même ordre de grandeur pour les colonnes capillaires usuelles mais ces dernières peuvent être beaucoup plus longues.

On définit également, surtout dans le cas des colonnes capillaires de CPG (d_m relativement plus important que pour les colonnes remplies), le nombre de plateaux théoriques effectifs par :

$$n_{eff} = 16 \left(\frac{d'_R}{\omega} \right)^2 \quad (12)$$

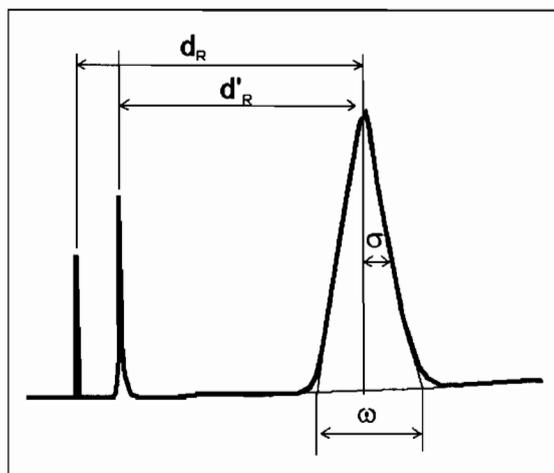


Fig. 4. — Paramètres expérimentaux d'un pic chromatographique supposé gaussien.

2.5. Résolution de deux composés

C'est un paramètre qui permet de mesurer la qualité d'une séparation chromatographique entre deux pics d'un chromatogramme. Ce paramètre dépend à la fois de la finesse des pics (efficacité de la colonne) et de l'écartement relatif des sommets des pics (indice de rétention relatif). Les paramètres à prendre en

compte sont indiqués en figure 5 et la résolution R entre les deux pics A et B de cette figure s'exprime par :

$$R_{A,B} = \frac{2(d_{R_B} - d_{R_A})}{\omega_B + \omega_A} \quad (13)$$

Pour une analyse qualitative, une valeur de R comprise entre 0,5 et 1 pourra être suffisante, mais pour une analyse quantitative précise on cherchera à obtenir des valeurs de R au moins égales ou supérieures à 1. Dans les installations informatisées, il existe également des programmes de traitement du signal capables de reconstituer fictivement deux pics mal résolus, mais cette aide ne dispense pas de chercher à améliorer la résolution par les moyens classiques ; la justesse et la fidélité de l'analyse en seront toujours améliorées.

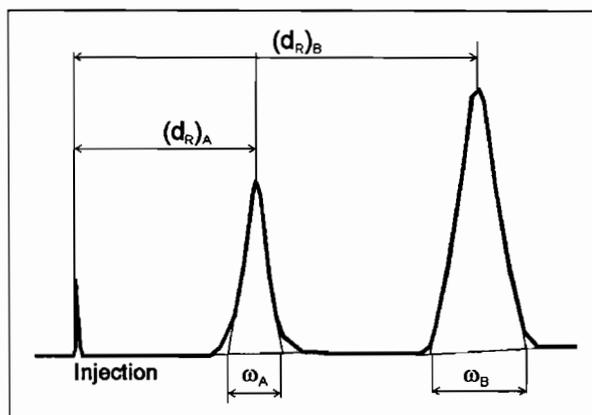


Fig. 5. — Paramètres de mesure de la résolution entre deux pics

3. Pratique de la chromatographie

3.1. Préparation des échantillons

Les préparations des échantillons sont toujours des opérations beaucoup plus longues que le fractionnement chromatographique lui-même. Cette constatation valable pour toutes les techniques chromatographiques est particulièrement vraie en chromatographie gazeuse où les composés à séparer doivent être introduits sous une forme relativement volatile et pas trop polaire pour éviter des adsorptions irréversibles sur la colonne. Les différentes techniques de préparation qui sont très variables selon les familles de produits à identifier et éventuellement à doser, ne seront pas décrites ici. En général, les produits des substrats solides ou liquides doivent être amenés sous forme liquide dans un solvant approprié. À partir d'un substrat naturel, il faut donc pratiquer des opérations telles que extraction, purification des extraits, dérivatisation... Le niveau de complexité dépend également du matériel employé ; ainsi, en CPG, avec un détecteur à capture d'électrons, il faudra des purifications plus soignées qu'avec un détecteur à ionisation de flamme par exemple. En chromato-

graphie liquide haute pression, il faudra particulièrement veiller à la pureté des solvants, à l'absence de particules, de gaz dissous.

3.2. Analyses qualitatives

3.2.1. Comparaison entre distances de rétention

Dans des conditions chromatographiques données, l'analyse qualitative est généralement réalisée en comparant le temps ou la distance de rétention du pic inconnu avec des temps de rétention d'étalons connus injectés dans les mêmes conditions. Cette identification n'est donc jamais absolument sûre, deux composés différents pouvant avoir un temps de rétention analogue. Le niveau de confiance peut être fortement augmenté par :

- l'injection simultanée dans la colonne du mélange à identifier et d'une petite quantité de l'étalon : une augmentation de hauteur du pic sans affectation sensible de sa largeur signifie, une coïncidence des propriétés thermodynamiques des composés comparés ;
- une répétition de la comparaison sur une ou deux colonnes de polarités ou caractéristiques différentes.

L'identification peut donc devenir *quasi* certaine. L'ennui est qu'il existe un très grand nombre de composés organiques et que la comparaison avec tous les étalons est impossible. Il faut donc des techniques complémentaires pour réduire le nombre d'étalons nécessaires ; on sera aidé en cela par :

- les opérations préalables de préparation des échantillons (Cf. 3.1 ci-dessus) où on peut isoler de grandes familles de produits (peptides, hydrocarbures, hydrates de carbone, acides gras...),
- l'utilisation de détecteurs sélectifs à de grandes familles,
- l'utilisation de méthodes liées à certaines techniques chromatographiques : double flux de solvant en chromatographie de surface, utilisation des indices de rétention (Cf. chapitre 2.7).

3.2.2. Couplage chromatographie-méthodes spectroscopiques

Ces appareillages fournissent les techniques les plus sûres d'identification qualitative par l'analyse des spectres des composés au fur et à mesure de leur élution. On a ainsi couplé des chromatographes avec la plupart des méthodes spectroscopiques (infrarouge, RMN, absorption atomique, ICP...) mais le couplage le plus connu reste celui de la « chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse ». Ces appareils ne sont pas décrits ici dans le détail. Leur utilisation doit être réservée surtout aux cas d'identification difficile des composés élués, ou à la confirmation d'observations effectuées selon les techniques classiques décrites ici.

3.3. Analyse quantitative

3.3.1. Principe

La chromatographie permet l'analyse quantitative pour un soluté donné i grâce à la relation de proportionnalité :

$$m_i = K_i A_i \quad (14)$$

qui relie la masse m_i du soluté i à l'aire A_i du pic qu'il fournit sur le chromatogramme par le coefficient de proportionnalité K_i .

Il existe diverses méthodes manuelles de mesure de l'aire d'un pic lorsqu'on ne dispose que de l'enregistrement analogique sur papier (triangulation, pesée, planimétrie). On peut aussi, lorsque les pics sont étroits et symétriques, se contenter de mesurer les hauteurs de pics qui sont proportionnelles aux aires. La meilleure précision est cependant fournie par les intégrateurs. D'abord mécaniques, un système relié à la plume de l'enregistreur fournissant la courbe intégrale, les intégrateurs sont devenus pratiquement tous électroniques. Les enregistreurs intégrateurs électroniques sont maintenant souvent supplantés par des systèmes informatisés à fonctions plus vastes de traitements de spectres; ils peuvent aussi être intégrés aux systèmes informatisés.

En principe, connaissant la masse exacte d'un composé étalon injecté, on devrait pouvoir calculer directement son coefficient de proportionnalité K_i au moyen de la formule (14), après la mesure de l'aire du pic. En pratique cette mesure est difficile car, s'il est possible d'effectuer des injections avec des volumes relativement reproductibles, il est difficile de connaître le volume absolu exact de liquide injecté par une seringue. On aura donc recours à diverses méthodes d'étalonnage : normalisation interne, étalonnage externe, ajouts dosés, étalonnage interne.

3.3.2. Normalisation interne

Cette méthode fournit une concentration relative des solutés entre eux. On mesure les aires de chacun des pics du chromatogramme correspondant aux solutés 1, 2, $i \dots$, n et on obtient le pourcentage massique C_m de l'un quelconque des solutés m par la formule :

$$C_m (\%) = 100 \frac{K_m A_m}{\sum_1^n K_i A_i} \quad (15)$$

En première approximation, dans une même famille de composés, on peut considérer tous les K_i égaux et ramener la formule 15 à :

$$C_m = 100 \frac{A_m}{\sum_1^n A_i} \quad (16)$$

Il est également possible de constituer un mélange étalon contenant tous les composés i à des concentrations voisines de celles des composés du mélange inconnu. Le coefficient de proportionnalité d'un composé m quelconque de ce mélange peut être calculé par :

$$K_m = \frac{C_m \sum_1^n m_i}{100 A_m} \quad (17)$$

3.3.3. Étalonnage externe

On procède par comparaison entre l'aire du pic du soluté m dans le mélange de concentration inconnue, avec l'aire du même pic dans un mélange étalon de concentration connue. C'est la technique classique de la courbe d'étalonnage largement appliquée en chimie analytique. En principe, l'équation 14 montrant une linéarité entre aire et concentration, il suffit ici de procéder par comparaison avec une seule concentration dans le mélange étalon, surtout si cette concentration est choisie pas trop éloignée de celle du mélange inconnu. Soient $C_{m,i}$ et $C_{e,i}$ les concentrations respectives du composé i dans le mélange et dans la solution étalon, $A_{m,i}$ et $A_{e,i}$ les aires correspondantes des pics du même composé. $C_{m,i}$ est déterminé par :

$$C_{m,i} = \frac{C_{e,i} A_{m,i}}{A_{e,i}} \quad (18)$$

Il pourra être tout de même plus précis de vérifier la linéarité en traçant au moins une fois la droite d'étalonnage $A = f(C)$ pour une gamme de concentration. Cette méthode nécessite une grande reproductibilité dans les volumes injectés et elle n'est pas la plus précise en chromatographie. Son intérêt principal est de fournir une mesure absolue des teneurs (et non relative comme la normalisation interne en 3.3.2) sans ajout risquant de polluer le mélange (ajout dosé en 3.3.4 et étalonnage interne en 3.3.5). Son utilisation est souvent réservée à l'analyse des composés ou éléments à l'état de traces.

3.3.4. Méthode des ajouts

On fait une première analyse en injectant l'échantillon de concentration $x_{i,e}$ inconnue en composé i . On en effectue une deuxième avec ajout d'un mélange de référence de concentration connue $x_{i,r}$ en composé i . Si A_i et A'_i représentent respectivement les aires observées sur le premier et le deuxième chromatogramme pour le composé i , la concentration $x_{i,e}$ peut être obtenue par :

$$x_{i,e} = \frac{A_i}{A'_i - A_i} f x_{i,r} \quad (19)$$

avec f le facteur de dilution dû à l'ajout du composé référence. Cette méthode est pratique lorsqu'il existe un autre pic t près du pic i dans le mélange inconnu (et pas dans la solution de l'ajout). Le rapport A_t/A'_t des aires de ce pic avant et après ajout fournit alors une évaluation du facteur f .

3.3.5. Étalonnage interne

Cette méthode est très utilisée car pratique et précise en CPG chaque fois que les conditions le permettent. Il faut en effet trouver un composé dont on soit sûr de l'absence dans le mélange à analyser et dont le temps de rétention soit proche de celui des composés du mélange sans interférer avec eux. On prépare un mélange étalon contenant tous les composés du mélange à doser en concentration connue, et le composé choisi appelé étalon interne. Un chromatogramme étalon permet alors de déterminer les coefficients de réponse relatifs

de chaque composé i (aire A_i , masse m_i) par rapport à l'étalon interne (aire A_e , masse m_e) soit :

$$K_{i/e} = \frac{K_i}{K_e} = \frac{m_i A_e}{m_e A_i} \quad (20)$$

On effectue ensuite le chromatogramme du mélange inconnu contenant la même quantité d'étalon interne que le mélange étalon; la concentration x_i du composé i correspondant de ce mélange s'exprime par :

$$x_i = K_{i/e} x_e \frac{A_i}{A_e} \quad (21)$$

Pour une série de dosage, il ne sera pas nécessaire de répéter la détermination des $K_{i/e}$ (formule 20) à chaque nouvel échantillon. La technique facilite également l'identification qualitative des composés au moyen des temps de rétention relatifs par rapport à l'étalon interne.

Chromatographie en phase gazeuse

1. Définitions et principes	264
1.1. Description générale d'un chromatographe	264
1.2. Grandeurs élémentaires	265
2. Appareillage et produits	266
2.1. Colonnes et matériaux de la séparation chromatographique	266
2.2. Circuit de gaz vecteur	273
2.3. Injecteurs	274
2.4. Détecteurs	278
2.5. Régulations de température	283
3. Pratique	284
3.1. Préparation des échantillons	284
3.2. Injections	284
3.3. Analyses qualitatives	285
3.4. Applications	286
Bibliographie citée	287
Bibliographie complémentaire	288

1. Définitions et principes

1.1. Description générale d'un chromatographe

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été inventée par James et Martin en 1952. Comme les autres systèmes chromatographiques (chapitre 2.6), elle vise à fractionner les composés d'un mélange selon un principe de partage entre une phase mobile et une phase fixe. Ici, la phase mobile est un gaz et le mélange injecté doit également être amené sous forme gazeuse, ce qui implique :

- un système de régulation de pression et/ou de débit de ce gaz (appelé gaz vecteur),
- un système d'injection pour introduire le mélange en tête de colonne à la pression et température de fonctionnement et provoquer la vaporisation totale de ce mélange, s'il est liquide,
- un four à température régulée pour maintenir la colonne à la bonne température.

Enfin, comme dans tout appareillage de chromatographie, il faut un détecteur pour identifier et doser, en sortie de colonne, les composés du mélange injecté. Le schéma général d'un chromatographe est représenté Fig. 1.

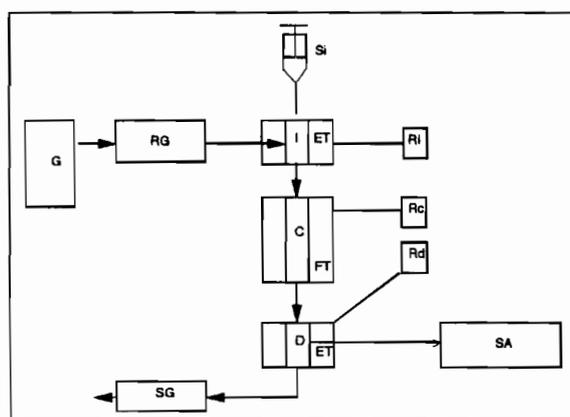


Fig. 1. — Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse renvoyant aux paragraphes descriptifs des divers éléments :

G = Gaz vecteur (Cf. 2.2.1),

RG = régulation de pression et de débit du gaz vecteur (Cf. 2.2.2),

I = injecteur (Cf. 2.3),

SI = système d'injection (seringue à liquide, seringue à gaz, boucles d'injection, injecteur solide, systèmes automatisés),

C = colonne de chromatographie (Cf. 2.1),

D = détecteur (Cf. 2.4),

RI, RC, RD = régulations de température pour l'injecteur, le four de colonne et le détecteur (Cf. 2.2.3); ET, FT = enceintes et four thermostats,

SA = système d'amplification du signal (électromètre) et d'acquisition (enregistreur, intégrateur et/ou ordinateur),

SG = sortie gaz vecteur et effluents de la colonne avec éventuellement : mesure de débits, piégeage de composés, collecteur en chromatographie préparative, interfacement avec système de spectrométrie.

1.2. Grandeurs élémentaires

1.2.1. Grandeurs de rétention

Les grandeurs de rétention définies au chapitre 2.6 sont applicable à la CPG. Cette technique particulière repose sur deux hypothèses principales : l'obéissance de la phase gazeuse aux lois des gaz parfaits (hypothèse d'idéalité), la proportionnalité des concentrations des constituants dans les phases liquide et gazeuse (hypothèse de linéarité). Le volume de rétention V_R et le volume de rétention réduit V'_R (éq. 3 et 4 chapitre 2.6) doivent être ici corrigés pour prendre en compte la compressibilité de la phase mobile. On calcule ainsi un volume de rétention net ou absolu V_N :

$$V_N = j V'_R \quad (1)$$

où j est le coefficient de perte de charge proposé par James et Martin (1952) selon la formule :

$$j = \frac{3P^2 - 1}{2P^3 - 1} \quad (2)$$

avec $P = \frac{P_e}{P_s}$, où P_e et P_s représentent la pression d'entrée et de sortie du gaz vecteur dans la colonne. On peut calculer également le volume de rétention spécifique V_g , en rapportant V_N à l'unité de masse de remplissage actif m_f à 0 °C par :

$$V_g = \frac{V_N}{m_f} \frac{273}{T_c} \quad (3)$$

où T_c est la température de la colonne en K.

1.2.2. Variation des grandeurs de rétention avec la température

En général, le volume de rétention décroît rapidement lorsque la température s'élève et la loi de variation suit une loi du type de Clapeyron appliquée à une phase condensée :

$$\log V_g = \frac{\Delta H}{2,3RT} + Cte \quad (4)$$

où ΔH est l'enthalpie de dissolution ou d'adsorption du soluté sur la phase fixe, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Un diagramme des logarithmes des volumes de rétention en fonction de l'inverse de la température établi pour chaque composé d'un mélange, aidera à choisir la température la plus appropriée à la séparation chromatographique.

1.2.3. Variation des grandeurs de rétention avec la longueur de chaîne pour une série homologue

On entend par série homologue une famille de produits de formule développée analogue et qui ne se différencient que par le nombre n d'atomes de carbone :

séries d'hydrocarbures saturés, hydrocarbures insaturés, esters méthyliques d'acides gras saturés, etc. À température constante (chromatographie isotherme), la variation du volume de rétention est alors la plupart du temps conforme à la formule :

$$\log V_g = an + b \quad (5)$$

Cette loi permet souvent d'aider à l'identification de pics lorsqu'on ne dispose pas de tous les étalons de comparaison (Cf. 3 ci-dessous). La principale conséquence de cette loi se situe également dans le fait qu'il est difficile de séparer les composés d'une série lorsque les masses moléculaires des extrêmes sont trop éloignées; le choix d'une température de colonne trop forte conduira à une mauvaise séparation des pics les plus légers; une température de colonne trop faible conduira à des temps de rétention prohibitifs pour la détermination des composés les plus lourds. La solution réside alors dans un travail avec une température programmée croissante de la colonne. La programmation de température permet de transformer l'espacement entre les pics à croissance exponentielle avec la taille des molécules, en espacements réguliers. La résolution (Cf. 2.5 chapitre 2.6) se trouve améliorée et plus constante pour tous les composés. La limite de détection est également améliorée pour les composés les plus lourds du fait de la diminution de l'élargissement des pics lorsqu'augmente le volume de rétention.

2. Appareillage et produits

2.1. Colonnes et matériaux de la séparation chromatographique

2.1.1. Colonnes chromatographiques

Nous avons défini (Cf. 1.1 ci-dessus) la colonne de CPG comme étant le cœur du système, tout le reste de l'appareillage ne servant qu'à faire fonctionner cette colonne dans des conditions optimales et à identifier les gaz à sa sortie. On distingue deux grands types de colonnes de chromatographie gazeuse :

– *Colonnes à remplissage* : elles sont en général en verre (borosilicaté type PYREX), ou en acier inoxydable de diamètres intérieurs de 2 à 6 mm, correspondant à un diamètre extérieur souvent indiqué en unité anglaise (pour le raccordement avec des raccords type SWAGELOCK : 1/16", 1/8", 1/4"). Leur longueur peut varier de 0,5 m à 10 m selon les caractéristiques de la séparation désirée (Cf. 1.2 ci-dessus). Elles doivent être soigneusement remplies soit d'un adsorbant dans le cas de la chromatographie gaz-solide, soit d'un support inerte imprégné d'un film mince d'une phase stationnaire dans le cas de la chromatographie gaz-liquide.

– *Colonnes capillaires* : elles sont constituées de tubes très fins de grandes longueurs, fabriqués en divers matériaux. Les plus courantes étaient naguère fabriquées avec des tubes de verre type PYREX étirés en capillaires. L'inconvénient de ces systèmes était évidemment leur extrême fragilité, et quel « chromatographiste » ne s'est pas un jour arraché quelques cheveux en contemplant toute sa haute résolution brisée dans le fond du four. Aujourd'hui

cet inconvénient peut être évité, car la technique a fait un énorme progrès en bénéficiant indirectement des technologies mises au point dans le cadre de la recherche sur les fibres optiques : la plupart des colonnes capillaires sont maintenant en silice fondue recouverte extérieurement d'un film polymère en polyimide et l'ensemble possède une grande solidité. Le diamètre intérieur de ces colonnes varie de 0,2 à 0,75 mm et leur longueur, de 10 à 150 m.

2.1.2. Supports chromatographiques

Utilisés dans les colonnes remplies, les supports chromatographiques ont pour seul rôle de fixer à leur surface un film de polymère plus ou moins visqueux et se trouvant à l'état liquide à la température de travail (chromatographie gaz-liquide CGL). C'est ce film liquide qui va réaliser la séparation chromatographique; quant aux supports, ils doivent avoir deux qualités principales : la plus grande surface spécifique, et la plus grande inertie vis-à-vis des composés à séparer. Divers types de matériaux peuvent être utilisés : terres d'infusoires, diatomées, billes de métal, de silice, polymères, etc. Les supports doivent être soigneusement tamisés à des granulométries de 0,2 à 0,3 mm de diamètre moyen des particules (80-100 mesh, 100-120 mesh). Ils sont désactivés par divers traitements, particulièrement un lavage acide suivi éventuellement par un traitement au diméthylchlorosilane (blocage des fonctions polaires). Les absorbants de chromatographie gaz-solides (CGS) se présentent sous formes de poudres d'aspects analogues aux supports de CGL, mais on les utilise sans imprégnation de phase stationnaire.

2.1.3. Phases stationnaires

Ces produits plus ou moins visqueux, doivent se trouver à l'état liquide à la température de travail et doivent avoir en outre une pression de vapeur très faible pour ne pas risquer d'être entraînés par le gaz vecteur. Ils sont déposés en couche mince sur les grains du support, ou sur la paroi interne des tubes de colonnes capillaires.

Il existe un grand nombre de phases stationnaires qui, outre les propriétés mentionnées ci-dessus, doivent posséder une bonne inertie chimique par rapport au mélange à analyser. En outre, elles sont caractérisées par plusieurs paramètres également à prendre en compte pour la séparation d'un mélange donné :

- *une température minimale d'emploi* : les processus de la chromatographie gaz-liquide impliquent, comme leur nom l'indique, des échanges de soluté entre une phase gazeuse et une phase liquide; or, lorsque la température devient trop basse, certaines phases stationnaires peuvent cristalliser et l'efficacité de la colonne peut alors être considérablement diminuée;

- *une température maximale d'emploi* : c'est la température au-delà de laquelle, la phase stationnaire présente une volatilité ou une décomposition non négligeable; cette température est également fournie par les distributeurs mais elle peut varier avec plusieurs facteurs : la sensibilité du détecteur, le taux d'imprégnation, la vitesse du gaz vecteur, l'inertie chimique du support, le bruit de fond acceptable, l'acceptation plus ou moins grande d'une pollution par le détecteur ;

– *la polarité* : en l'absence d'interaction soluté phase stationnaire autres que les lois d'échange liquide-gaz, la théorie de la CPG montre que les composés d'un mélange sont élués dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition. C'est le cas des solutés apolaires sur des phases apolaires. En pratique, cet ordre peut être complètement bouleversé en raison des moments dipolaires respectifs des solutés et des solvants. C'est la raison pour laquelle, les chercheurs ont tenté depuis longtemps de classer les diverses phases stationnaires selon des échelles de polarité. Cette recherche a abouti en 1970 aux constantes de McReynolds qui sont la plupart du temps utilisées depuis cette date.

Constantes de Mc Reynolds

Poursuivant les travaux de Rohrschneider, Mc Reynolds (1970) a proposé de caractériser la polarité des phases stationnaires par rapport à 5 substances témoins principales représentatives de grands groupes organiques (tableau 1). Ces constantes sont basées sur l'utilisation des indices de rétention (Cf. 1.2 ci-dessus et 3.3.2 ci-dessous), en prenant comme référence une phase apolaire, le squalane (polarité relative = 0). Pour chaque substance de référence, on caractérise une colonne par la différence entre l'indice de rétention de la substance sur cette colonne et son indice sur squalane à la même température. Par exemple pour caractériser le comportement d'une phase par rapport aux substances aromatiques :

$X' = \Delta I$ du benzène sur la phase

= I du benzène sur la phase – I du benzène sur squalane

Tableau 1. Substances témoins principales utilisées par Mc Reynold pour caractériser la polarité des phases stationnaires

Symbole	Substance témoin	Principales fonctions visées
X'	Benzène	Aromatiques, oléfiniques
Y'	1-Butanol	Alcools, nitriles, acides
Z'	Méthylpropylcétone	Cétones, aldéhydes, esters, éthers, époxydes, dérivés à groupements, diméthylamines
U'	Nitropropane	Nitriles, dérivés à groupements nitro
S'	Pyridine	Pyridine

La somme $X' + Y' + \dots + S'$ exprime la polarité totale de la colonne et chaque terme individuel sa polarité plus ou moins grande par rapport au groupe de composés correspondants : la valeur élevée d'une constante particulière signifie que la phase correspondante retarde sélectivement l'éluion des composés à fonctions chimiques du même groupe. La plupart des distributeurs de produits pour chromatographie ont propagé l'emploi de ces constantes, particulièrement la firme Supelco Inc. (Bellefonte Pa, États-Unis), qui fut la première à indiquer les constantes de McReynolds pour toutes les phases stationnaires de son catalogue.

2.1.4. Préparation d'une colonne remplie

Imprégnation du support (CGL)

- choisir le support et son état de préparation (tamisé, traité...). Choisir la phase stationnaire appropriée et le taux d'imprégnation. Les faibles taux d'imprégnation procurent généralement des temps de rétention faibles; ils peuvent être néfastes à certaines séparations mais réduiront la durée de certaines analyses. Les taux élevés permettent une meilleure rétention des composés volatils; ils sont par contre néfastes à la séparation de composés peu volatils et peuvent favoriser la pollution des détecteurs par relargage important dans le gaz vecteur. Par convention, le taux d'imprégnation s'exprime en masse de phase stationnaire pour 100 g de support;
- pour 20 g de support imprégné à 2 % : peser 400 mg de phase stationnaire et dissoudre celle-ci dans le solvant approprié (indiqué dans le catalogue du distributeur) en évitant d'utiliser un trop grand volume de solvant;
- mettre la solution en contact avec le support pendant au moins une demi-heure en faisant éventuellement le vide pour éliminer l'air du support;
- éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif (ou par autre procédé d'évaporation et de filtration) avec une vitesse de rotation faible pour éviter de détériorer les particules de support. Il est cependant recommandé de retamiser en fin d'opération.

Remplissage de la colonne

- boucher l'extrémité destinée à la connexion côté détecteur avec un tampon de laine de verre,
- connecter la même extrémité à une trompe à vide et mettre en aspiration,
- connecter l'autre extrémité à un entonnoir (Fig. 2) et verser lentement le support imprégné sec en tapotant la colonne avec une spatule, ou en utilisant un vibreur électrique pour obtenir un remplissage continu. Laisser éventuellement un volume mort côté entonnoir dépendant de la géométrie de l'injecteur et de la longueur de l'aiguille d'injection, l'extrémité de celle-ci devant venir affleurer le support lors des injections. Déconnecter l'entonnoir et boucher le début de la colonne avec un tampon de laine de verre.

Cas de la chromatographie gaz-solide (CGS)

L'étape de remplissage de la colonne est la même mais on ne réalise pas d'imprégnation. On remplit simplement la colonne avec l'adsorbant choisi. On doit également conditionner la colonne comme ci-dessous mais avec des durées de conditionnement qui peuvent être plus courtes.

Conditionnement de la colonne avant usage

- connecter la colonne au chromatographe côté injecteur mais non côté détecteur pour éviter les pollutions,
- faire passer un faible débit de gaz vecteur pendant une heure à froid puis pendant une demi-journée à 50 °C,
- augmenter progressivement la température (1 °C mn⁻¹ si on dispose d'un programmeur de température du four, sinon par paliers) jusqu'à 10 °C

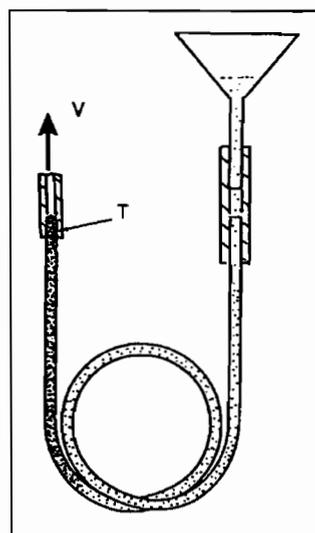


Fig. 2. — Schéma de remplissage d'une colonne :
 V = raccord de vide à une trompe à eau,
 T = tampon de laine de verre.

environ au-dessous de la température maximum d'utilisation de la phase, mais au moins 10 °C au-dessus de la température maximale prévue pour l'utilisation,

- laisser ensuite conditionner au moins deux jours,
- les colonnes démontées devront être reconditionnées au moins une nuit avant l'utilisation suivante.

Le conditionnement peut provoquer une légère diminution de volume du remplissage; dans ce cas, on pourra procéder à un nouveau tassement de la colonne sous vide avec des vibrations, comme pour le remplissage, et la remettre à niveau avant de procéder à un nouveau conditionnement de plus courte durée. Les colonnes usagées deviennent parfois chargées de produits d'aspect charbonneux côté injecteur et simultanément, on peut constater une baisse de leur efficacité; un traitement permettant une certaine régénération consiste à enlever le tampon de laine de verre côté injecteur, à changer quelques centimètres du remplissage au début de la colonne et à procéder à un nouveau conditionnement de plus courte durée avant usage. De même, les colonnes capillaires usagées peuvent retrouver une certaine efficacité en coupant un petit morceau côté injecteur.

2.1.5. Cas des colonnes capillaires

À l'origine de la découverte de ces colonnes par Marcel Golay en 1958, les laboratoires préparaient eux-mêmes leurs colonnes capillaires. Certains continuent de le faire, mais les opérations sont assez délicates. Il faut attaquer les parois internes du tube pour augmenter sa surface spécifique. Il faut ensuite faire un traitement de passivation pour éviter toute adsorption irréversible des solutés sur le support avant de déposer le film absorbant et d'effectuer le conditionnement. Les procédés de fabrication de ces colonnes ne seront pas décrits ici; le lecteur est invité à se reporter aux publications spécialisées (Prévôt, 1982).

Nous avons indiqué ci-dessus que le matériau de choix qui tend à supplanter aujourd'hui tous les autres pour les colonnes capillaires est la silice fondue renforcée avec un revêtement plastique extérieur. Outre ses grandes qualités de robustesse, la silice est un matériau pur qui présente peu de sites actifs susceptibles d'induire des adsorptions irréversibles des solutés. Il existe donc aujourd'hui dans les catalogues spécialisés un grand choix de ce type de colonnes capillaires et le choix d'une colonne bien appropriée à ses besoins peut s'avérer délicat. Certaines revues des fabricants (The Supelco Reporter, Biotext distribuées par Supelco France¹, Bio-Rad¹) publient régulièrement des essais effectués avec leurs colonnes sur différents groupes de produits. Quelques éléments supplémentaires d'ordre général, sont donnés ci-dessous pour effectuer un choix de colonne capillaire.

Influence du diamètre de colonne et épaisseur du film de phase fixe

Les calculs théoriques sont simplifiés en chromatographie capillaire du fait de la géométrie plus simple de l'interface gaz vecteur – absorbant. D'après les formules 4 et 5 du chapitre 2.6, le temps de rétention t_R d'un composé R par rapport au pic non retenu de temps de rétention t_m (pic de l'air, du méthane... selon la séparation et le matériel) peut s'exprimer par :

$$t_R = t_m + \frac{K}{\beta} t_m \quad (6)$$

où K représente le coefficient de partage du soluté entre la phase gazeuse et la phase stationnaire liquide, et β le rapport entre le volume de ces phases qui s'exprime comme suit :

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} = \frac{\pi r^2 L}{2\pi r e_s L} = \frac{r}{2e_s} \quad (7)$$

avec : V_m, V_s = volumes respectifs de la phase mobile (gaz) et de la phase fixe (liquide),

r, L = rayon interne et longueur de la colonne,

e_s = épaisseur du film de phase fixe.

Des équations 6 et 7, il vient :

$$t_R = t_a \left(1 + 2 \frac{e_s}{r} \right) \quad (8)$$

c'est donc avec les épaisseurs de film les plus minces et les colonnes de plus grand diamètre qu'on obtiendra les analyses les plus rapides. Mais l'efficacité peut être réduite de façon prohibitive avec la diminution de t_R (équation 10 chapitre 2.6), à moins que les pics soient extrêmement fins. Il en est de même pour la résolution (équation 13 chapitre 2.6) car deux pics de temps de rétention faible seront nécessairement plus rapprochés.

1. Voir adresses fournisseurs en annexe 6.

Choix d'un diamètre de colonne

En pratique, les colonnes capillaires de plus faible diamètre (0,2 et 0,25 mm de diamètre intérieur DI) assurent une résolution maximale et sont idéales pour les analyses difficiles et les échantillons complexes. Leur inconvénient principal réside dans leur faible capacité; elles ne supportent que des quantités très faibles d'échantillon (< 100 ng) et il faut avoir recours à des injecteurs-diviseurs (Cf. 2.2 ci-dessous, injection). La quantité de soluté traversant le détecteur se trouve donc réduite, ce qui diminue la limite de détection et ces colonnes sont peu recommandées pour les analyses de traces.

Les colonnes de 0,32 mm DI ont une résolution un peu moins bonne, mais presque similaire à celles de 0,25 mm et acceptent jusqu'à 500 ng de chaque constituant de l'échantillon. Des débits *optima* plus élevés rendent ces colonnes idéales pour des injections type « *splitless* » ou « *cold on column* » (Cf 2.3.3 ci-dessous).

Les colonnes de diamètre plus important sont aussi appelées « *wide bore capillary columns* » :

- celles de 0,53 mm DI ont une capacité de 2 000 ng par constituant ; on peut les utiliser avec des injecteurs pour colonnes remplies ;

- celles de 0,75 mm DI acceptent des échantillons en quantité pratiquement aussi importante que les colonnes remplies (jusqu'à 15000 ng), avec souvent une meilleure efficacité que ces dernières.

On peut aussi compenser une perte d'efficacité due à l'augmentation du diamètre par une augmentation de longueur de la colonne.

Choix de l'épaisseur du film de phase adsorbante

Les films standard ont une épaisseur de 0,2 à 0,4 μm et conviennent pour beaucoup de mélanges. Les films plus épais (0,5 à 5 μm) peuvent être utilisés pour la séparation d'échantillons complexes, à faible point d'ébullition. Une colonne à film épais peut réduire les coûts en assurant une résolution similaire à une colonne à film standard plus longue mais peut présenter l'inconvénient d'une perte de phase plus importante lorsqu'on travaille près de sa température maximum d'utilisation.

Phase greffée ou non greffée

Les phases greffées représentent le dernier développement de la technologie des colonnes capillaires en silice fondue. La phase adsorbante est ici fixée chimiquement au support, ce qui procure à ces colonnes une grande stabilité thermique et une grande résistance au déplacement par le gaz vecteur et les produits injectés. En cas de pollution, elles peuvent même être lavées intérieurement pour éliminer les contaminants solubles. On trouve maintenant beaucoup de colonnes à phase greffée de même polarité que celles à phase non greffée.

2.2. Circuit de gaz vecteur

2.2.1. Gaz vecteur

Les gaz vecteurs sont en général des gaz neutres ou réducteurs pour éviter les oxydations avec les produits injectés, les colonnes et préserver les détecteurs. Leur choix est d'ailleurs en grande partie lié au type de détecteur utilisé (Cf. 2.4 ci-dessous) dont la réponse peut varier avec les gaz employés. On choisira l'hydrogène ou l'hélium avec un catharomètre, l'azote ou l'hélium avec un détecteur à ionisation de flamme, l'azote ou le mélange argon-méthane avec un détecteur à capture d'électrons.

Tableau 2. Deux constantes physiques importantes de quatre gaz vecteurs

Gaz vecteur	Viscosité à 100 °C 10^{-5} poise	Coefficient de diffusion du butane à 25 °C sous 1 bar en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Argon	270	0,10
Azote	212	0,10
Hélium	234	0,36
Hydrogène	105	0,40

Deux propriétés physiques importantes concernant le gaz vecteur sont la viscosité et le coefficient de diffusion d'un composé dans ce gaz (tableau 2). De ce point de vue, le gaz vecteur idéal serait l'hydrogène mais il reste cependant peu employé pour cet usage en raison du danger que peut présenter son accumulation suite à une fuite, dans un four à haute température.

Un autre paramètre important est la pureté du gaz vecteur. Dans la plupart des cas, des gaz de qualité « U » peuvent convenir, mais avec des détecteurs très sensibles comme celui à « capture d'électrons », on pourra utiliser une qualité « N60 ». Il est également conseillé d'ajouter des systèmes de purification de gaz : charbon actif pour les composés organiques, tamis moléculaire 5 angströms pour piégeage de l'eau, système d'élimination catalytique pour l'oxygène.

2.2.2. Circuits et régulation de gaz vecteur

Il faut employer un détendeur à deux étages en sortie de bouteilles si celles-ci se trouvent à côté du chromatographe. Si les bouteilles sont à l'extérieur, on pourra se contenter d'un détendeur à un étage côté bouteille, mais il faudra impérativement un détendeur réglable de 0 à 5 bars à côté du chromatographe. En cas de travail avec des détecteurs sensibles, il est recommandé de choisir des détendeurs inoxydables. Les canalisations de gaz sont des tubes de 1/16 ou 1/8" en plastique, cuivre ou inox avec des raccords de type *Swagelock* à bagues coniques en cuivre ou Téflon. Avec des détecteurs sensibles, les tubes en plastique sont également déconseillés.

À la sortie du détendeur, le gaz vecteur est relié à un régulateur de débit en amont de l'injecteur. Le débit est réglé à la valeur choisie à froid, avant une

séparation chromatographique, par une mesure en sortie de colonne au moyen d'un débitmètre à bulle de savon gradué généralement de 0 à 20 mL. La valeur choisie augmente avec le diamètre de la colonne pour maintenir une vitesse constante du gaz à l'intérieur. Pour des colonnes remplies, les débits se situent généralement entre 10 et quelques dizaines de mL mn^{-1} . Pour les colonnes capillaires standard de faible diamètre, on travaille à pression constante en tête de colonne et dans ce cas, on pourra soit court-circuiter le régulateur de débit, soit l'ouvrir à fond. Le réglage de la pression d'entrée sera alors plus soigné et sera réalisé par mesure du temps de rétention t_m (équation 6) d'un pic non retenu sur la colonne (air, méthane...). Le rapport « longueur de colonne/ t_m » donnera la vitesse du gaz vecteur que l'on ajustera avec la pression d'entrée (en général faible, entre 0,1 et 1 bar).

Il est important de vérifier fréquemment l'absence de fuites à tous les raccords de gaz au moyen d'eau savonneuse. Pour devenir un bon « chromatographe », il faut être un bon plombier, car les fuites peuvent perturber énormément le bruit de fond, et la qualité des analyses.

2.3. Injecteurs

L'injecteur réalise l'interface entre la colonne et l'extérieur pour permettre d'introduire l'échantillon dans le chromatographe, et doit donc être étanche. Il a également pour rôle d'amener les échantillons liquides ou solides sous forme gazeuse et de les transférer vers la colonne. Il doit donc être chauffé, mais il n'est pas forcément nécessaire de dépasser la température d'ébullition des produits du mélange pour obtenir une vaporisation totale; en effet la quantité injectée reste suffisamment faible pour produire un volume de vapeur ne conduisant pas à un dépassement de la pression de vapeur saturante des divers composés à la température de travail.

2.3.1. Injecteur à pastille d'élastomère (*septum*) pour colonnes remplies

Ce type d'injecteur est le plus répandu sur tous les appareils de laboratoire. L'injection est réalisée au moyen d'une seringue spéciale à travers une pastille d'élastomère appelée *septum*, serrée par un écrou moleté (Fig. 3) dans une chambre de vaporisation. Cette chambre est chauffée et sa géométrie doit être étudiée pour assurer un transfert rapide du soluté vaporisé sur la colonne.

Les pastilles *septum* doivent avoir à la fois une facilité de perçage, assurer l'étanchéité lorsqu'on retire l'aiguille, avoir une bonne résistance à la température, et ne pas dégager de produits volatils. Autant dire que le matériau idéal pour leur fabrication n'existe pas; il y a toujours des risques de pics parasites dus au *septum* lorsqu'on travaille à une température d'injection élevée; d'autre part, il est nécessaire de changer la pastille après quelques dizaines d'injections lorsque le resserrement de l'écrou risque de ne pas suffire à arrêter les fuites.

Le volume injecté se trouve généralement dans une gamme de 0,5 à 5 μL . La longueur de l'aiguille d'injection doit être adaptée à la géométrie de l'injecteur; il faut un entraînement pour réaliser de bonnes injections en évitant particulièrement de tordre les aiguilles.

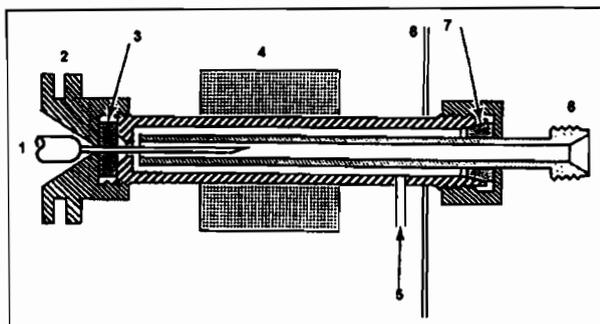


Fig. 3. — Injecteur à septum pour colonnes remplies (1 = aiguille d'injection, 2 = écrou moulé à ailettes de refroidissement, 3 = *septum*, 4 = bloc thermostaté, 5 = entrée gaz vecteur, 6 = surface du four, 7 = cône d'étanchéité en laiton ou Téflon, 8 = connexion de la colonne.

2.3.2. Injection des solides et des gaz

L'injection des gaz peut être réalisée comme précédemment sur un injecteur à *septum*, mais il faut une seringue plus grosse. À titre indicatif, 1 μL d'hexane liquide correspond à 260 μL d'hexane gazeux dans les conditions normales. Cependant, on utilise le plus souvent des boucles d'injection capables de contenir une quantité donnée de gaz, et commandées par des vannes multivoies. Ce type d'injecteur peut également convenir pour les liquides et on l'utilise d'ailleurs généralement sur les appareils de chromatographie liquide type CLHP (Cf. chapitre 2.8).

L'injection des solides est moins fréquente mais il existe des montages spéciaux permettant d'amener un échantillon solide dans un injecteur. Il existe également des injecteurs à pyrolyse pour identifier des produits lourds selon l'empreinte chromatographique des produits de décomposition dégagés lors du chauffage.

2.3.3. Injecteurs pour colonnes capillaires

Les colonnes capillaires standard ne supportent que des injections très faibles de mélange et les quantités utilisées pour les colonnes remplies (0,5 à 5 μL) conduisent à leur saturation. Il faut des quantités environ 100 fois plus faibles, et il devient alors difficile d'avoir recours à des seringues de précision suffisante pour de tels volumes. C'est donc l'injecteur qui doit réduire le volume de mélange injecté, soit par sa division représentative, soit par élimination sélective du solvant.

Injecteurs-diviseurs (« Splitter »)

Ce dispositif est aussi ancien que l'invention des colonnes capillaires par Golay en 1958. L'injection est réalisée à travers un *septum*, comme précédemment pour les colonnes remplies avec un volume de 0,5 à 2 μL . Le produit vaporisé est entraîné également par le gaz vecteur vers la colonne, mais un système de fuite réglable (*split*) avec une microvanne (Fig. 4) ne laisse pénétrer qu'une faible fraction dans cette dernière (1 % par exemple).

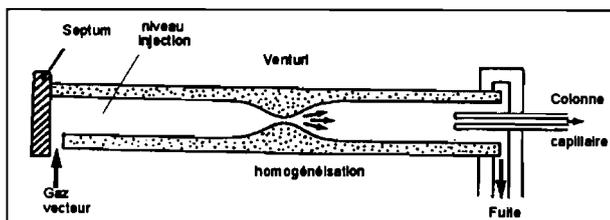


Fig. 4. — Schéma d'un injecteur diviseur à tube Venturi d'homogénéisation des gaz pour colonne capillaire.

L'inconvénient majeur de l'injecteur diviseur réside dans la perte de sensibilité engendrée par la division du mélange qui le rend peu adapté, dans son principe initial, aux analyses de composés à l'état de traces.

Injection sans division, technique « Splitless »

L'injection peut être réalisée avec un injecteur diviseur du même type que précédemment mais selon une procédure plus complexe avec une colonne refroidie (tableau 3).

Il existe également des injecteurs sophistiqués type « Split-Splitless » permettant de travailler dans les deux modes en automatisant les opérations.

Tableau 3. Technique *splitless* ou injection sans division (Prévôt, 1982)

Mode opératoire	Effet
– Fermer la fuite	Le gaz vecteur passe uniquement dans la colonne
– Ouvrir la porte du four	La colonne se refroidit à 30 °C environ
– Injecter 1µL d'une solution très diluée dans l'hexane	L'échantillon et l'hexane vaporisé, pénètrent lentement dans la colonne
– Attendre environ 30 s	La colonne étant froide, l'hexane s'y recondense dans les premiers cm et joue lui-même le rôle temporaire de phase stationnaire vis à vis des composants de l'échantillon (« solvant effect » : β décroît donc T_R augmente, Cf. équation 6) Une grande partie de l'échantillon est transférée de l'injecteur au début de la colonne via la phase gazeuse
– Ouvrir la fuite et fermer la porte du four	On balaye l'injecteur de ce qui restait de solvant et d'échantillon
– Démarrer la programmation de température	Le solvant s'évapore et traverse toute la colonne : il donne un pic très important mais qui revient rapidement à la ligne de base, β augmente, les composants de l'échantillon se mettent à migrer et sortent tour à tour de la colonne

Injecteur à aiguille de verre

La réduction du volume injecté n'utilise plus un système de division mais une concentration par évaporation de solvant. L'injection est toujours réalisée à travers un *septum* mais sur la pointe d'une aiguille de verre non chauffée, maintenue en place par un aimant (Fig. 5). Un balayage de gaz vecteur pendant le temps choisi (15 à 45 s) vient évaporer la microgoutte de solvant déposée

sur l'aiguille, ne laissant que les produits moins volatils. On abaisse alors, au moyen de l'aimant, la pointe de l'aiguille dans la chambre d'injection chauffée près de la colonne.

De par son principe, l'injecteur à aiguille de verre est idéal pour les analyses des éléments à l'état de traces comme les résidus de pesticides dans les sols. Non seulement, il concentre les produits injectés au lieu de les diviser mais il permet de travailler avec une amplification plus élevée, en gardant un bruit de fond raisonnable, en raison de :

- l'absence ou la forte réduction du pic de solvant,
- une forte réduction des risques de pollution dus à des produits volatils provenant du *septum*, celui-ci restant froid,
- une réduction de pollution par d'éventuels produits lourds non volatils qui restent sur l'aiguille s'ils ne sont pas décomposés dans l'injecteur.

Par contre, cet injecteur possède deux inconvénients principaux :

- il est réservé aux substances relativement peu volatiles,
- la manipulation d'injection est particulièrement délicate; il est recommandé d'utiliser un éclairage approprié et une loupe pour bien positionner la pointe de l'aiguille de la seringue sur celle de l'aiguille de verre de l'injecteur, et vérifier le transfert de l'une à l'autre, de la microgoutte injectée; c'est le type d'injecteur qui se prête le moins à une automatisation.

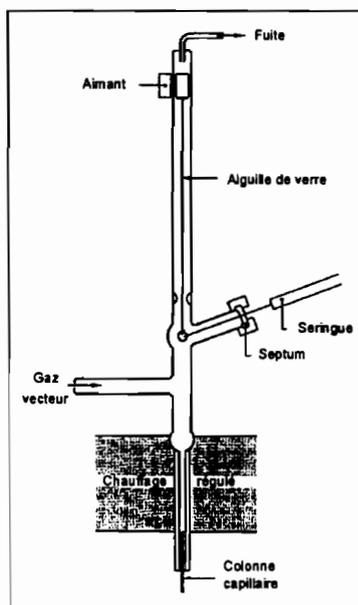


Fig. 5. — Injecteur à aiguille de verre.

Injection directe dans la colonne (ou column injector)

Dans ce type d'injecteur, l'échantillon est amené directement sous forme liquide dans la colonne capillaire refroidie au moyen d'une aiguille très fine. La figure 6 représente le schéma d'un injecteur commercialisé à l'origine par

la firme Carlo-Erba¹ Cet injecteur ne comporte pas de *septum*, l'aiguille traversant le boisseau d'un robinet en Téflon qu'on ouvre au moment de l'injection. Ce dispositif est avantageux pour les mélanges de composés à volatilité très différente, et pour les substances à faible volatilité et à faible stabilité qui ne seront pas surchauffées dans l'injecteur. Par contre, les risques de pollution de la colonne sont maximisés et les premiers cm sont dégarnis de phase stationnaire.

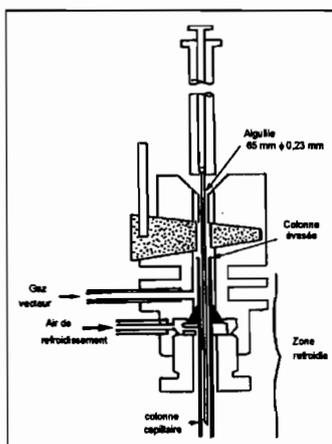


Fig. 6. — Injecteur *On Column* (Fisons Instr.)¹

2.4. Détecteurs

2.4.1. La détection

En sortie de colonne, les effluents doivent être identifiés et quantifiés selon des signaux électriques enregistrés de manière analogique sur un enregistreur, ou digitalisés dans un ordinateur. Ces signaux sont produits par de nombreux types de détecteurs qui peuvent être classés en grands groupes :

- ceux qui donnent un signal proportionnel à la quantité globale de chacun des éléments du mélange séparé (détecteur intégral),
- ceux qui donnent un signal suivant l'évolution de la concentration massique ou volumique du soluté dans le mélange gazeux (détecteur différentiel).

En pratique, on utilise surtout les détecteurs de type différentiel qui fournissent des enregistrements ou chromatogrammes formés d'une succession de pics, dans le cas idéal bien séparés en fonction du temps et d'allure gaussienne.

Les systèmes de détection sont basés sur toute variation des propriétés physiques ou chimiques du mélange gazeux du fait de la présence du soluté à détecter (tableau 4). On peut distinguer :

- les détecteurs universels qui répondent à la plupart des produits,
- les détecteurs sélectifs d'une ou plusieurs familles de composés,

1. Voir adresses en annexe 6.

– les détecteurs spécifiques permettant le réglage sur une propriété d'un composé particulier. Le plus utilisé des détecteurs spécifiques est la spectrométrie de masse, très pratique pour confirmer une identification des produits, mais pas forcément pour sa limite de détection.

Tableau 4. — Principaux détecteurs de CPG (d'après Untz, 1982).
QMD = quantité minimale détectable (pic dont la hauteur égale deux fois le bruit de fond), le signe / indique une sélectivité « par rapport » (aux hydrocarbures)

Détecteurs	Linéarité	QMD	Sélectivité	Applications principales
Catharomètre	10 ⁵	1 à 10 ng	Non sélectif	Tous composés
Ionisation de flamme	10 ⁷	20 à 100 pg	Non sélectif	Composés organiques
Capture d'électrons	10 ⁴	0,1 pg	Sélectivité variable	Composés halogénés
Thermo-ionique	10 ⁴	1 pg P	10 ⁴ à 10 ⁵ / hydrocarbures	Organo-phosphorés Organo-azotés
Photométrie de flamme	10 ³ à 10 ⁴ (P) 10 ³ (S)	10 pg P 1 ng S	10 ³ à 10 ⁴ / hydrocarbures	Composés soufrés et phosphorés
Conductivité électrolytique	10 ² -10 ⁴	0,1 ng	10 ⁵ / hydrocarbures	Composés avec N, S, Cl
Balance à densité gazeuse	10 ⁵	100 ng	Non sélectif	Tous composés
Ionisation à He	10 ⁴	10 pg	Non sélectif	Gaz permanents
Plasma H.F.	10 ³	10 à 1000 pg	Non sélectif	Gaz permanents
Plasma à micro-onde	10 ³ -10 ⁴	10 à 500 pg	Sélectif	Tous composés
Infrarouge		10 ng à 1 µg	Sélectif	Tous composés
Spectrométrie de masse	10 ³	< 1 pg	Spécifique	Tous composés
Photoionisation	10 ⁷	1 pg	Non sélectif	Tous composés ionisables

Le principe des détecteurs universels les plus courant, catharomètre et ionisation de flamme, est décrit ci-dessous; quelques types de détecteurs spécifiques les plus utilisés, particulièrement dans les analyses concernant l'environnement, comme les résidus de pesticides dans les sols, seront également abordés.

2.4.2. Détecteur à conductivité thermique : catharomètre

D'usage universel, ce détecteur a été le plus répandu en chromatographie en phase gazeuse, particulièrement aux débuts de l'utilisation de cette technique. Il est maintenant souvent supplanté par le détecteur à ionisation de flamme, d'usage pourtant moins universel, mais plus sensible dans le cas de composés organiques combustibles. Il est pourtant toujours assez largement employé dans le cas de produits non combustibles, comme par exemple, la plupart des gaz du sol.

Le principe de ce détecteur utilise la variation d'une résistance électrique sous l'effet d'une variation de la conductivité thermique du gaz vecteur lorsqu'apparaît un soluté en sortie de colonne. En pratique, on utilise une résistance incluse dans un bloc chauffé thermostaté et montée dans un pont de Wheatstone (Fig. 7). Cette résistance reçoit le gaz des effluents de la colonne; une autre résistance du pont est traversée par le gaz vecteur pur. En fonctionnement d'attente, le pont est équilibré et cet équilibre correspond à la ligne de base sur les enregistrements; lorsqu'un soluté apparaît dans le gaz vecteur, on enregistre un déséquilibre du pont correspondant à la tension Δe telle que :

$$\Delta e = \left[\frac{1}{G} \right] \left[\frac{aR_0EI^2}{4J} \right] \left[X \left(\frac{1}{\lambda_s} - \frac{1}{\lambda_g} \right) \right] \quad (9)$$

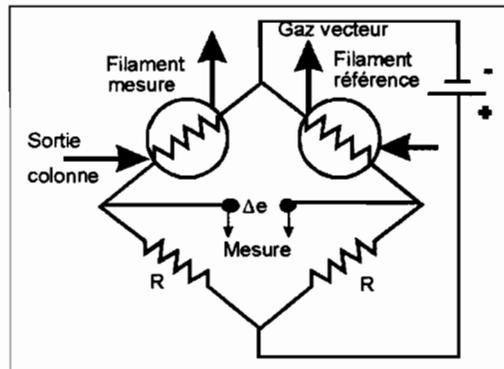


Fig. 7. — Schéma de principe d'un détecteur catharomètre.

Le premier terme entre crochets de la formule (9) correspond à l'effet géométrie de la cellule de détection, le second à l'effet électrique, et le troisième à l'effet conductivité thermique du mélange gazeux avec respectivement :

- G = facteur de cellule,
- a = coefficient de température de la résistance du filament,
- R_0 = résistance du filament à 0 °C,
- E = tension appliquée aux bornes du pont,
- I = intensité du courant du pont,
- J = équivalent Joule (4,19 J cal⁻¹),
- λ_s = conductibilité thermique du soluté,
- λ_g = conductibilité thermique gaz vecteur,
- X = fraction molaire du soluté dans le gaz vecteur.

Pour un réglage donné, le déséquilibre du pont est bien directement proportionnel à la fraction molaire du soluté et le signal est d'autant plus grand que la différence entre conductivités thermiques du soluté et du gaz vecteur est importante. On emploie en général de l'hydrogène ou de l'hélium comme gaz vecteurs en raison de leur conductivité thermique importante.

2.4.3. Détecteur à ionisation de flamme

Son fonctionnement nécessite de brûler l'effluent de la colonne dans une flamme air-hydrogène. Les composés organiques combustibles produisent des radicaux libres qui s'ionisent dans la flamme à haute température et sous l'effet d'un champ électrique appliqué de part et d'autre (Fig. 8). Les ions formés créent entre les électrodes un courant d'ionisation qui est amplifié par un électromètre. Le signal obtenu est proportionnel au débit massique du soluté dans le gaz vecteur; il est d'autant plus important que le soluté contient plus d'atomes combustibles C et H mais moins d'atomes oxydants (O, Cl...).

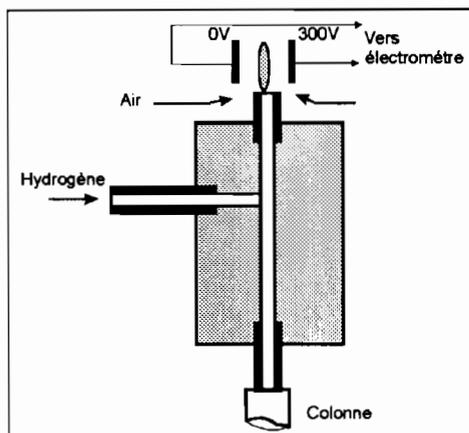


Fig. 8. — Schéma d'un détecteur à ionisation de flamme.

Ce type de détecteur est environ 100 fois plus sensible que le catharomètre pour les composés organiques combustibles. Par contre, il est d'usage moins universel puisqu'il ne répond pas aux composés minéraux, aux gaz non combustibles (tel que CO_2 du sol), aux produits organiques entièrement oxydés tels que l'acide oxalique. Par rapport au catharomètre ce détecteur nécessite également la présence d'une bouteille d'hydrogène en plus du gaz vecteur et d'une alimentation en air comprimé pour assurer la combustion de l'hydrogène. Par contre, le gaz vecteur peut être de l'azote moins coûteux que l'hélium.

2.4.4. Détecteur sélectif à capture d'électrons

Ce type de détection utilise une source de rayonnements β telle que le ^{63}Ni ou le tritium. Cette source est placée entre deux électrodes (Fig. 9); en fonctionnement d'attente, on collecte un courant de repos formé par les électrons qu'elle émet. Lorsque le détecteur est traversé par une substance ayant des affinités pour les électrons libres, ces derniers sont captés et on enregistre une

brusque diminution du courant de repos. On obtient donc un pic inversé par rapport au détecteur à ionisation de flamme et on redresse le pic par une inversion de polarité.

La réponse de ce détecteur est donc limitée aux composés ayant des affinités pour les électrons libres. Ainsi, est-il quasi insensible à la plupart des composés organiques sauf s'ils contiennent des groupements électro-négatifs tels que les groupements halogénés, nitrés, etc. En particulier, ce détecteur est extrêmement sensible aux composés halogénés. C'est donc un outil de choix pour les analyses de résidus de pesticides chlorés et les polluants polychlorobiphényles (pcb). C'est en grande partie grâce à lui qu'on a pu se rendre compte que la terre était polluée en organo-chlorés jusque dans les profondeurs océaniques des régions polaires. Peut-être qu'actuellement la terre est-elle tout aussi polluée par d'autres groupes de substances que l'on n'a pas les moyens de détecter, aucun des autres capteurs connus n'atteignant, semble-t-il, la sensibilité de ce détecteur pour les halogénés. En outre, si beaucoup de pesticides chlorés classiques ne sont plus d'usage courant aujourd'hui, de nouveaux produits halogénés moins toxiques, sont au contraire très utilisés et l'intérêt de ce détecteur ne faiblit donc pas. Par exemple, nous avons eu l'occasion de constater une réponse à la deltaméthrine (décis) environ 100 fois plus importante qu'avec la spectrométrie de masse.

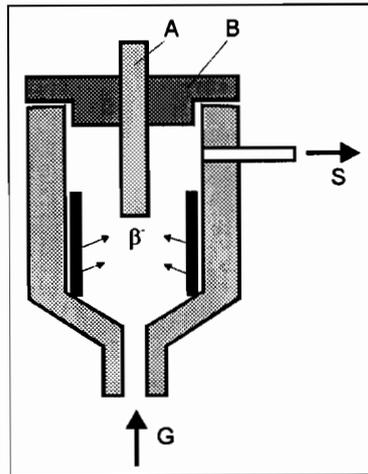


Fig. 9. — Schéma de principe d'un détecteur à capture d'électrons (A = anode de collecte, B = isolant, cathode radioactive émettrice de β^- , G et S = arrivée et sortie des effluents de la colonne).

Comme le catharomètre, ce détecteur ne nécessite pas d'installation supplémentaire de gaz, particulièrement si on utilise l'azote comme gaz vecteur. Si on utilise un autre gaz vecteur, il faudra cependant une alimentation supplémentaire en azote, le détecteur à capture d'électrons ayant une préférence pour ce gaz dans son fonctionnement ; de même, il faut un débit suffisant d'azote, et en cas de travail avec une colonne capillaire, il faut une alimentation supplémentaire du détecteur (*quenching gas*).

L'inconvénient majeur de ce détecteur réside dans sa grande sensibilité à la pollution et à l'oxydation; faute de précautions suffisantes, le signal devient rapidement instable et ininterprétable. Il faut employer des gaz très purs et il est conseillé de les purifier encore en oxygène, eau et traces organiques par passage sur des absorbeurs appropriés. Il faut également une rigueur extrême dans la qualité des solvants et réactifs en amont et dans la propreté de la verrerie de travail.

Les sources radioactives doivent être déclarées à l'organisme compétent et réglementairement, une source polluée ne peut pas être démontée et nettoyée par l'utilisateur sauf si le laboratoire est agréé à la manipulation des radioéléments.

2.4.5. Détecteur thermoionique

Le détecteur thermoionique ressemble à un détecteur à ionisation de flamme et comme dans ce dernier, l'effluent de la colonne traverse une flamme air-hydrogène. La différence principale concerne la présence dans le milieu de détection, d'une pastille d'un sel alcalin. Il en résulte une émission d'atomes ou d'ions alcalins qui est à l'origine de la sélectivité du détecteur.

Par rapport au détecteur à ionisation de flamme, la sensibilité se trouve en effet grandement accrue, selon un principe encore mal connu, pour les composés organo-azotés et surtout pour les organo-phosphorés. Ce détecteur est donc un outil de choix à la fois pour l'étude des résidus insecticides du type organo-phosphoré et pour l'étude des herbicides azotés, produits très employés en agriculture et que l'on peut donc retrouver dans les sols, les eaux de surface et les eaux de nappes phréatiques.

2.4.6. Autres types de détecteurs

Il existe une grande variété de détecteurs et les principaux sont représentés dans le tableau 4. On peut souligner l'intérêt du détecteur sélectif à photométrie de flamme pour sa sensibilité intéressante dans le cas des composés soufrés et phosphorés. Bien qu'assez peu sensible (du même ordre de grandeur que le catharomètre), le détecteur non spécifique à densité gazeuse présente l'intérêt de fournir une réponse calculable en fonction de la masse moléculaire du soluté par rapport au gaz vecteur. Enfin le couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse est également un système très utilisé avec plusieurs variantes, depuis l'utilisation du spectre de masse comme simple détecteur, à l'enregistrement séquentiel des spectres de masse complets des composés élués en vue de leur identification en ligne.

2.5. Régulations de température

Un chromatographe en phase gazeuse comporte 3 régulations de température :

- température d'injecteur,
- température du four contenant la colonne,
- température du détecteur.

Les régulateurs sont au minimum du type à action proportionnelle commandés par des sondes de platine. Il existe aussi, généralement un cadran de contrôle des températures réalisé parallèlement par des thermocouples. Ce contrôle n'est nécessaire, à notre avis, que pour détecter les pannes importantes.

En fonctionnement normal, il est préférable de faire confiance à la température de consigne des régulateurs, les sondes de platine étant plus précises que les thermocouples. La régulation de température du four doit être la plus soignée; elle est favorisée par la présence d'une turbine d'homogénéisation de l'air et donc de la température du four. Pour des séparations bien maîtrisées ou ne présentant pas de difficulté particulière, on pourra se contenter d'un simple régulateur pour la température du four alors que pour des analyses plus complexes, il faut impérativement un programmeur. Il existe des programmeurs de température plus ou moins sophistiqués mais les modèles avec une seule rampe de montée en température permettent de réaliser la plupart des travaux dans de bonnes conditions.

3. Pratique

3.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est toujours l'opération la plus longue en chromatographie (Cf. 3.1 du chapitre 2.6). En CPG, la préparation peut être particulièrement délicate. Il s'agit souvent de préfractionner de grandes familles de produits, de les purifier, de les amener dans des solvants sous forme peu polaire et suffisamment volatile (réactions de dérivatisation). Cette préparation est quelquefois facilitée par les progrès de la technologie des colonnes chromatographiques. Ainsi les acides organiques légers devaient autrefois être estérifiés et amenés dans des solvants peu polaires; ils peuvent aujourd'hui être injectés directement sous forme acide en milieu aqueux sur certaines colonnes.

3.2. Injections

Elles sont le plus souvent réalisées avec des seringues appropriées à travers un *septum* (Cf. 2.3 ci-dessus) et doivent être particulièrement soignées. Pour les liquides on utilise généralement des seringues de 1 à 10 μL pour des volumes injectés de 0,5 à 5 μL . A chaque injection il faut :

- rincer la seringue 5 à 6 fois avec du solvant pur,
- rincer 5 à 6 fois avec le mélange à injecter en vidant chaque fois la seringue à l'extérieur du flacon,
- finir de rincer avec le mélange sans sortir la seringue et avec des séquences d'aspiration-rejets rapides pour éliminer les bulles d'air,
- prélever par aspiration lente le volume à injecter en vérifiant l'absence de bulles d'air, sinon recommencer l'opération précédente,
- essuyer l'aiguille avec un petit morceau de papier filtre fin, propre, sans aspirer par capillarité, le volume contenu à l'intérieur,
- aspirer un peu d'air (1 μL) pour éviter que l'injection ne commence avant la position voulue de la seringue dans l'injecteur,
- enfoncer l'aiguille bien droit à travers le *septum* jusqu'à la position désirée,
- injecter le mélange et retirer l'aiguille en maintenant si nécessaire de l'autre main le corps de l'injecteur.

Le détail de ces opérations paraît fastidieux mais avec un peu de pratique les injections peuvent être réalisées rapidement avec une reproductibilité satisfaisante. Certains auteurs conseillent d'encadrer le produit à injecter par le prélèvement de petites quantités de solvant pur : en amont pour pousser le produit hors de la seringue, en aval pour remplir l'aiguille ; la plupart du temps, on peut se passer de ces précautions supplémentaires. Les séquences manuelles d'opérations ci-dessus peuvent être programmées dans des robots imitant les injections manuelles. Ces robots sont parfois également appelés injecteurs (automatiques) mais ce terme peut prêter à confusion avec le terme injecteur tel qu'il est décrit au chapitre 2.3 : l'interface entre la colonne de chromatographie et l'extérieur.

3.3. Analyses qualitatives

3.3.1. Comparaison entre distances de rétention

La technique est générale à toutes les méthodes de chromatographie (Cf. 3.2.1 du chapitre 2.6). En CPG isotherme, on trouvera une aide supplémentaire par l'utilisation de la formule (5) ci-dessus pour l'identification de pics dans des séries homologues de produits. L'identification peut également être facilitée par l'utilisation des indices de rétention décrits ci-dessous.

3.3.2. Utilisation des indices de rétention

Les valeurs de rétention relatives permettent de s'affranchir des mesures auxiliaires de caractérisation du volume de rétention spécifique. On choisit généralement un composé étalon R connu, injecté simultanément au composé inconnu i et on exprime la rétention relative de i par rapport à R (Cf 2.3 du chapitre 2.6) ; on peut comparer ces valeurs à celles de tables établies pour certaines phases stationnaires à diverses températures.

Pendant, le choix des étalons n'est pas toujours évident et on préfère souvent se référer à une échelle plus universelle, celle des indices de rétention proposée par Kovàts (1958). L'utilisation de ces indices évite dans un premiers temps de disposer d'étalons autres qu'une série homologue d'hydrocarbures. On choisira alors deux hydrocarbures de la série qui encadrent le pic du soluté X inconnu, et on calculera son indice de rétention I_x au moyen de la formule :

$$I_x = 100 \frac{\log \frac{V_{g_x}}{V_{g_z}}}{\log \frac{V_{g_{z+1}}}{V_{g_z}}} + 100z \quad (10)$$

établie avec les volumes de rétention spécifiques V_g des composés : inconnu x , hydrocarbure à z atomes de carbone, hydrocarbures à $z + 1$ atomes de carbone. La formule 10 est équivalente à :

$$I_x = \frac{100 \log(d^2_R)_x - \log(d^2_R)_z}{\log(d^2_R)_{z+1} - \log(d^2_R)_z} + 100z \quad (11)$$

Les indices de rétention sont établis avec une grande précision et ont été tabulés pour un grand nombre de produits. Ils sont également utilisés pour établir les constantes de McReynolds de classement des phases stationnaires utilisées en CPG (Cf. 2.1.3 ci-dessus). On peut aussi relier leur valeur à la structure stéréochimique des produits analysés par la méthode des incréments d'indice ΔI tels que :

$$\Delta I = I_p - I_a \quad (12)$$

où I_p représente l'indice sur une colonne polaire et I_a l'indice sur une colonne apolaire.

3.3.3. Autres identifications analytiques

Les techniques d'identification les plus sûres utilisent le couplage de la CPG avec les techniques spectrométriques usuelles de la chimie structurale, mais ces couplages ne sont pas propres à la phase gazeuse (Cf. 3.2.2. du chapitre 2.6) même si le plus connu est la CPG-spectrométrie de masse.

Les techniques d'analyse quantitative de la CPG sont rigoureusement les mêmes que celles des autres méthodes de chromatographie et on se reportera en 3.3 chapitre 2.6.

3.4. Applications

Il ne s'agit pas de faire ici un catalogue mais de signaler les grands domaines où cette technique a été ou pourrait être appliquée à l'analyse du sol.

Le sol est un milieu minéral et organique complexe contenant une très grande variété de molécules d'origine naturelle ou anthropique (amendements organiques, engrais, pesticides). Son étude précise passe donc nécessairement par les méthodes de fractionnement et parmi celles-ci, les techniques chromatographiques occuperont toujours une place de choix, particulièrement pour les molécules organiques.

Les intérêts principaux de la CPG par rapport aux méthodes en phase liquide (Chapitre 2.8) résident essentiellement dans :

- *sa grande résolution* : elle permet des séparation bien plus fines que les techniques en phase liquide et elle est donc bien souvent irremplaçable, surtout avec les progrès encore apportés à la résolution par les colonnes capillaires ; la technique de CPG permet de résoudre en particulier de nombreux mélanges isomères y compris les isomères optiques ; elle est souvent utilisée seule mais peut venir aussi en complément des techniques de chromatographie liquide pour parfaire des séparations de produits pré-fractionnés en grands groupes par les premières méthodes ou pour analyser des chaînes constitutives de molécules plus grosses ;

- *sa grande sensibilité* et l'utilisation possible de nombreux types de *détecteurs spécifiques*, qui en font le premier outil dans l'étude des traces.

Le principal inconvénient de la CPG est de devoir amener les molécules sous forme gazeuse pour les séparer ; d'où il découle :

- qu'elle est peu adaptée au fractionnement des molécules très lourdes comme la plupart des acides humiques,
- qu'elle est peu adaptée au fractionnement des molécules fragiles.

Cependant, la CPG est utilisée, parmi d'autres méthodes, pour l'étude des molécules humiques, lorsqu'elle est couplée à des techniques de pyrolyse (évoquées également en 2.3.2 ci-dessus). Par ailleurs, la décomposition de composés fragiles peut être limitée par des conditions opératoires bien adaptées comme nous l'avons montré dans une étude de résidus de pyréthrinoides (Pansu *et al.*, 1981).

On peut citer à titre indicatif dans les diverses applications connues ou possibles à l'étude des sols :

- l'analyse des gaz du sol : CO₂, provenant des processus de respiration, azote provenant de la dénitrification, méthane et hydrocarbures légers provenant des fermentations anaérobies, gaz rares divers piégés dans le sol. La CPG reste le seul instrument à la fois de fractionnement et de mesure de ces gaz, même s'il existe d'autres techniques de mesure directe pour certains (CO₂ en particulier);

- l'analyse des constituants biochimiques de bases des sols : la CPG est en concurrence dans ce domaine avec les méthodes en phase liquide (CPL). Son handicap majeur réside souvent dans une plus grande difficulté de préparation des échantillons qu'il faut amener dans l'injecteur sous des formes suffisamment purifiées, pas trop polaires, etc. Cependant elle reste très concurrentielle dans l'étude des hydrates de carbone (Pansu, 1992), dans l'étude des lipides des sols, particulièrement les acides gras, dans l'étude des acides organiques légers (fermentations sulfato-réductrices, etc.). Elle permet un bon fractionnement des acides aminés mais se situe plutôt en deuxième position dans ce domaine par rapport à la CPL, à moins que l'on ne désire s'orienter vers des séparations plus fines comme les isomères optiques de ces acides;

- l'analyse des résidus de pesticides et polluants dans les sols où, comme indiqué ci-dessus, la CPG est un outil indispensable tant en raison de sa sensibilité que de ses nombreux détecteurs spécifiques ;

- enfin, malgré la concurrence plus forte d'autres techniques dans ce domaine, la CPG constitue également un outil sensible d'analyse des éléments minéraux sous la forme de divers complexes généralement organo-métalliques (Guiochon et Pommier, 1971).

Bibliographie citée

- GOLAY M.J.E., 1958. – Théories de la chromatographie dans des colonnes tubulaires ouvertes et enduites à sections droite, circulaire et rectangulaire. *Butterworths scientific publications*, Londres, 13 p.
- GUIOCHON G. et POMMIER C., 1971. – *La chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique*. Gauthier-Villars, 355 p.
- JAMES A.T. et MARTIN A.J.P., 1952. – Gaz-liquid partition chromatography : the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem. J.*, 50, 679.
- KOVÁTZ V.E., 1958. – Gas-chromatographische charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1 : retentionindices Haliphatischer, Halogenide, Alkohole, Aldehyde and Ketone. *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915-1932.
- McREYNOLDS W.O., 1970. – Characterisation of some liquid phases. *J. of Chrom. Sci.*, 8, 685.

- PANSU M., 1992. – *Les sucres neutres dans les sols : opportunité et tentatives d'amélioration de leur détermination*. Document ORSTOM Montpellier N° 4, 25 p.
- PANSU M., DHOUBI M.H. et PINTA M., 1981. – Détermination des traces de pyréthrinoides dans les substrats biologiques par chromatographie en phase gazeuse. *Analisis*, 9, 55-59.
- PRÉVÔT A., 1982. – Les colonnes capillaires. In *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, J.Tranchant ed., Masson, Paris.
- UNTZ G., 1982. – Appareillage. In *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, J.Tranchant ed., Masson, Paris.

Bibliographie complémentaire

- GROB R.L., 1985. – *Modern practice of gas chromatography*, 2^e éd., Wiley-Interscience, 897 p.
- LAVOUE G., 1976. – *La chromatographie en phase gazeuse et ses applications*. Labo France, Paris, 225 p.
- TRANCHANT J., 1995. – *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 3^e éd. Masson, 720 p.
- TRANCHANT J., 1982. – Séparations par distribution entre phases : Chromatographie en phase gazeuse, *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, P-1485 et P-1485-1, 30 p.

Chromatographie en phase liquide

1. Définition et principe	290
1.1. Intérêt.	290
1.2. Schéma général d'un appareillage de CLHP.	291
1.3. Éléments théoriques	291
1.4. Relation chromatographie couche mince (CCM)/CPL sur colonne.	292
1.5. Classement des techniques de CPL	294
2. Appareillage de CPL sur colonne.	294
2.1. Colonne	294
2.2. Systèmes de pompage et régulation de la phase mobile.	295
2.3. Gradient d'éluion	296
2.4. Injecteurs	296
2.5. Détecteurs	297
3. Pratique	301
3.1 Chromatographie d'adsorption ou liquide-solide (CLS).	301
3.2. Chromatographie de partage sur phases stationnaires greffées. . .	303
3.3. Chromatographie d'échange d'ions et techniques apparentées . .	304
3.4. Chromatographie d'exclusion.	307
3.5. CPL et analyse du sol	309
Bibliographie citée.	310
Bibliographie complémentaire.	310

1. Définition et principe

1.1. Intérêt

Historiquement, la chromatographie en phase liquide (CPL) est apparue avant la chromatographie en phase gazeuse (CPG) : chronologiquement, on situe vers les années 1940 la chromatographie de partage et la chromatographie sur papier, vers 1950 la CPG et la chromatographie sur couche mince (CCM), dans les années 1960, la chromatographie d'exclusion, et depuis 1969, la CPL moderne.

Pourtant, la chromatographie en phase liquide sur colonne, bien qu'une des plus anciennes techniques, est restée longtemps relativement peu utilisée en raison principalement de la lenteur des séparations et de l'absence de détecteur. La lenteur des séparations était liée aux faibles vitesses d'élution pour des colonnes d'efficacité médiocre. Aujourd'hui, l'efficacité des colonnes (Cf. 2.4 chapitre 2.6) a été grandement améliorée et le travail sous haute pression a permis de multiplier par cent la vitesse linéaire de la phase mobile, améliorant d'autant le temps et la qualité des analyses. On désigne souvent maintenant la technique par « chromatographie liquide à haute pression » ou « à hautes performances » (CLHP ou en anglais *HPLC*). Nous nous limiterons ici à cette forme moderne de la CPL.

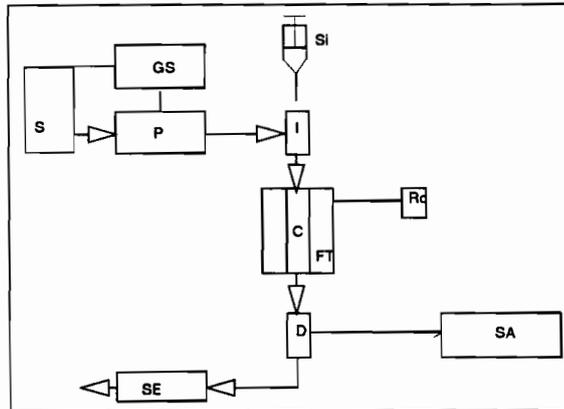


Fig. 1. — Schéma général d'un chromatographe en phase liquide (avec renvois aux paragraphes descriptifs dans le texte) :

S = réservoir(s) de solvant(s),

P = pompe(s) à haute pression (Cf. 2.2),

GS = système pour gradient de solvant éventuel (Cf.2.3),

I = injecteur, SI = système d'injection (seringue, boucle d'injection) (Cf.2.4),

C = colonne de chromatographie (Cf.2.1),

D = détecteur (Cf.2.5),

RC = régulation de température éventuelle pour le four de colonne,

FT = four thermostaté éventuel,

SA = système d'amplification du signal et d'acquisition (enregistreur, intégrateur et/ou ordinateur),

SE = sortie effluents de la colonne avec éventuellement collecteur de fraction ou interface avec système de spectrométrie.

La CLHP ne présente pas les limitations de la CPG concernant les composés peu volatils ou de faible stabilité thermique. Les mécanismes de séparation en CPL sont plus complexes qu'en CPG. Dans cette dernière technique, il n'y a que des interactions entre les solutés injectés et la phase fixe, alors qu'en CPL il y a en plus des interactions entre solutés et phase mobile. La diversité des fractionnements permis est donc plus riche en CPL, avec des possibilités supplémentaires d'optimisation des séparations selon la composition de la phase mobile. En revanche, la résolution et la sensibilité de la CPG restent bien souvent irremplaçables pour les produits dont le poids moléculaire n'est pas trop important; la diversité et le caractère plus universel des détecteurs de la CPG restent aussi un atout de cette technique. En fait les deux techniques ne sont pas concurrentes mais complémentaires. Dans certains cas, la CPL est même utilisée comme une technique de pré-fractionnement préalable à la CPG.

1.2. Schéma général d'un appareillage de CLHP

Le schéma général d'un appareillage de chromatographie liquide haute pression (Fig. 1) ressemble au schéma d'un appareillage de CPG décrit au chapitre 2.7. Les différences essentielles proviennent de la nature de la phase mobile. Le simple régulateur de débit et/ou de pression du gaz vecteur est ici remplacé par une pompe à haute pression équipée éventuellement d'un système de gradient de solvant. Par contre, les systèmes de régulation de température de la CPG ne sont pas nécessaires ici, sauf éventuellement sur option un système de régulation de la température de colonne.

1.3. Éléments théoriques

Les grandeurs élémentaires concernant la chromatographie (Cf. 2 chapitre 2.6) sont bien sûr applicables ici. Cependant, du point de vue théorique, on doit considérer trois différences principales entre CPL et CPG :

- les coefficients de diffusion dans les liquides sont 10^4 à 10^5 fois plus faibles que dans les gaz,
- la viscosité des liquides est environ 100 fois plus grande que celle des gaz,
- les gaz sont compressibles alors que les liquides sont incompressibles jusqu'à 300 bars environ.

1.3.1. Coefficient de diffusion

La lenteur de la diffusion dans la phase mobile stagnant dans les pores de la phase stationnaire induit une faible vitesse d'échange entre ces deux phases. Avec les anciennes colonnes de CPL, il fallait donc travailler avec des vitesses très faibles de phase mobile et les séparations étaient très longues. L'augmentation de la vitesse des échanges a pu être obtenue en jouant sur la texture de la phase stationnaire de deux manières différentes :

- *phases stationnaires dites pelliculaires* : support sphérique imperméable à la phase liquide (diamètre des particules = 30 à 50 μm) sur lequel est déposée une fine couche de phase stationnaire (épaisseur environ 1 μm) où ont lieu les processus d'échange; ces phases ont une perte de charge faible mais ont l'inconvénient d'une faible capacité (injection de faibles quantités d'échantillons), ce qui explique leur relative désaffection aujourd'hui;

– *phases stationnaires poreuses de granulométrie fine et homogène* : la profondeur des pores diminuant avec la taille des particules, on a cherché à réduire cette taille; les diamètres particuliers actuellement les plus utilisés sont 3 et 5 μm ; l'obtention d'une telle granulométrie homogène est délicate et le remplissage des colonnes est également difficile, limitant leur longueur à 30 cm environ.

1.3.2. Viscosité et perte de charge

La perte de charge d'une colonne est donnée, en première approximation, par la loi de Darcy :

$$\Delta P = \varnothing \frac{\eta L u}{d_p^2} \quad (1)$$

avec :

- ΔP = perte de charge (dimension $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$, Pascal en S. I.),
- \varnothing = facteur de résistance à l'écoulement qui dépend de la sphéricité de la phase stationnaire et de la qualité du remplissage (sans dimension),
- η = viscosité dynamique de la phase mobile ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$, Pa.s = 10^3 cP),
- L = longueur de la colonne (L, m en S.I.),
- u = vitesse d'écoulement de la phase mobile (LT^{-1} , m s^{-1} en S.I.),
- d_p = diamètre des particules de phase stationnaire (L, m en S.I.).

Comme la viscosité des liquides est environ 100 fois supérieure à celle des gaz, la pression de la phase mobile à appliquer en tête de colonne pour une bonne CPL sera également 100 fois supérieure à celle de la CPG. L'usage de phases stationnaires de faible diamètre pour pallier au faible coefficient de diffusion des liquides (Cf. 1.3.1) a un effet négatif sur la perte de charge : ce terme intervenant au carré, une réduction du diamètre des particules d'un facteur 2, nécessite une multiplication par 4 de la pression à l'entrée de la colonne. Cependant, comme on utilise des colonnes de faible longueur (3 à 25 cm) et de faibles vitesses linéaires de la phase mobile (0,1 à 1 cm s^{-1}), les pressions nécessaires excèdent rarement une centaine de bars (10^7 Pa). On cherchera également des remplissages donnant les plus faibles valeurs pour \varnothing (sphéricité, régularité des particules...).

1.4. Relation chromatographie couche mince (CCM)/CPL sur colonne

Les techniques de CCM sont de mise en œuvre relativement simple avec un appareillage peu coûteux (Fig. 2). La chromatographie sur colonne, surtout dans sa forme actuelle (CLHP) présente cependant plusieurs avantages par rapport à la CCM : la durée des séparations est souvent beaucoup plus faible, elle permet des analyses quantitatives précises (Cf. 3.3. chapitre 2.6) et se prête bien à l'automatisation y compris avec récupération des divers solutés (chromatographie préparative). La chromatographie de surface est cependant utile lorsqu'on ne possède pas d'appareillage sur colonne ou dans un premier temps pour étudier grossièrement les conditions de fractionnement d'un mélange préalablement à la CPL sur colonne.

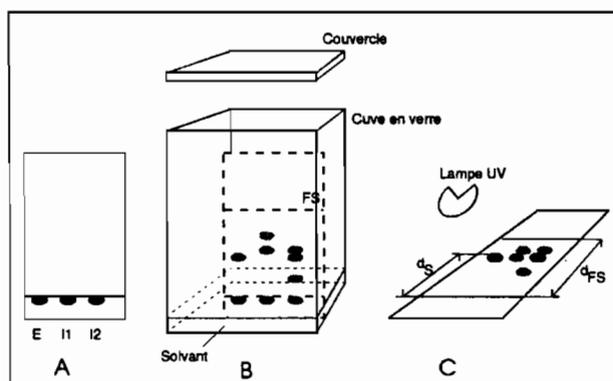


Fig. 2. — Schéma d'une chromatographie (ascendante) sur couche mince (CCM) :
 A = dépose des mélanges à fractionner (I1, I2) et d'un mélange étalon (E) de comparaison sur une plaque CCM,
 B = développement de la chromatographie ascendante dans une cuve de verre contenant un peu de solvant jusqu'à une valeur suffisamment importante du déplacement du front de solvant FS,
 C = lecture de la plaque (visuellement si produits colorés, par vaporisation de réactif, sous lampe UV...) et mesure des paramètres de la chromatographie (d_{FS} = distance entre la ligne de dépose et le front de solvant, d_S = distance de migration des solutés).

En CCM, on caractérise la migration d'un soluté par la grandeur R_F (Rate Factor appelée aussi rapport frontal) :

$$R_F = \frac{d_S}{d_{FS}} \quad (2)$$

où d_S représente la distance parcourue par le soluté sur la plaque et d_{FS} , la distance parcourue par le front de solvant depuis la ligne de dépose (Fig. 2). On peut mettre en évidence une relation simple entre R_F et le facteur de capacité

(Cf. chapitre 2.6 et équation 11 ci-dessous) $k' = K \frac{W_a}{V_m}$ où W_a représente la

masse de phase stationnaire, V_m le volume de phase mobile sur la plaque et K le coefficient de distribution du soluté. Si u est la vitesse linéaire du front de

solvant sur la plaque, la vitesse linéaire du soluté est $u' = \frac{u}{1+k'}$. Les distances parcourues étant proportionnelles aux vitesses linéaires, on a :

$R_F = \frac{u}{u'} = \frac{1}{1+k'} = \frac{1}{1+K \frac{W_a}{V_m}}$. Si les phases stationnaires et mobiles utilisées

sont les mêmes en couche mince (CM) qu'en colonne (CC), on peut admettre que les coefficients K sont les mêmes; les deux méthodes diffèrent seulement par les valeurs de W_a et V_m et on peut définir un coefficient de transposition

$$K_{tr} = \frac{[W_a/V_m]_{CC}}{[W_a/V_m]_{CM}}$$

La relation de transposition s'écrit :

$$k'_{CC} = K_{rr} \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right) \quad (3)$$

K_{rr} peut être obtenu, avec la relation (3) et la relation liant k' aux temps de rétention (Cf. éq. 9 chapitre 2.6), en mesurant le temps de rétention en colonne et le R_F en couche mince pour une substance donnée.

1.5. Classement des techniques de CPL

En CPL, les phénomènes d'échange plus complexes qu'en CPG ainsi que la diversité plus grande des phases mobiles et stationnaires permettent une variété d'applications allant de l'analyse élémentaire ionique au dosage des composés lourds polaires ou apolaires. On a établi un classement de ces applications selon la nature des phénomènes d'échange mis en jeu (Cf. chapitre 2.6, Fig. 1) :

- chromatographie d'adsorption : séparation fondée sur des différences d'adsorption des molécules du mélange sur un solide adsorbant (CLS),
- chromatographie de partage : fractionnement selon les différences de solubilité des molécules à séparer dans un liquide qui imprègne un solide (CLL), ou des différences d'interaction avec les molécules greffées sur le solide (BPC),
- chromatographie d'échange d'ions : entre les ions de la solution et ceux de groupements fonctionnels d'un solide échangeur poreux,
- chromatographie de paires d'ions : entre les ions du mélange à séparer et un contre-ion convenable,
- chromatographie d'échange de ligandes : formation de complexes entre une espèce fixée sur la phase stationnaire et les solutés à séparer,
- chromatographie d'exclusion (perméation ou filtration sur gel) : la phase fixe est un solide poreux dont la dimension des pores est voisine de la dimension de molécules à séparer; les molécules trop grosses pour pénétrer dans les pores sont éluées en premier, les autres ensuite.

L'application de ces diverses techniques est décrite en 3.

2. Appareillage de CPL sur colonne

2.1. Colonne

En CPL, comme en CPG (Cf. chapitre 2.7), la phase fixe contenue dans la colonne de chromatographie est la base du système, bien qu'il existe ici une possibilité supplémentaire de jouer sur les propriétés de la phase mobile. La phase stationnaire utilisée dépend de la nature de la séparation chromatographique (Cf. 1.5 ci-dessus et 3 ci-dessous). Il s'agit le plus souvent de particules de silice de 3 μm et 5 μm soigneusement calibrées pour réduire la perte de charge (Cf. 1.3.2 ci-dessus), qui peuvent être employées pures ou imprégnées ou greffées avec l'absorbant désiré. Compte tenu de la fine granulométrie, on utilise le plus souvent des colonnes courtes, de 3 à 25 cm de longueur et de 4 à 5 mm de diamètre intérieur (1/4" extérieur). Divers matériaux peuvent

convenir pour le corps de la colonne, mais le plus courant est l'acier inoxydable (Fig. 3 a), avec des systèmes de raccords qui minimisent autant que possible les volumes morts côté injecteur et côté détecteur (Fig. 3 b).

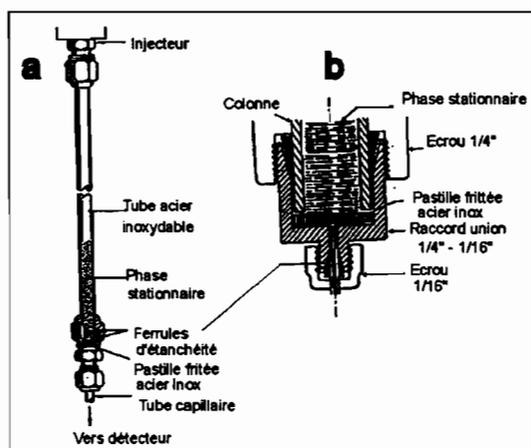


Fig. 3. — a = colonne chromatographique en acier inoxydable, b = extrémité inférieure de colonne minimisant le volume mort (d'après Rosset *et al.*, 1982).

La régulation de température de la colonne n'est pas ici un impératif comme en CPG (Cf. chapitre 2.7). Elle peut être cependant utile dans certains cas soit pour garantir des résultats reproductibles lorsque la température ambiante est sujette à fluctuations, soit pour augmenter l'efficacité de certaines séparations. On peut alors soit introduire la colonne dans un four thermostaté, soit l'entourer d'une jaquette de verre alimentée par un bain thermostatique.

Il est souvent recommandé d'utiliser des précolonnes de courte longueur pouvant être remplies par l'utilisateur et qui permettent d'éviter les pollutions de la colonne et de garantir ses performances. Dans le même esprit, les solvants et liquides injectés doivent être soigneusement filtrés et dégazés par barbotage d'hélium.

2.2. Systèmes de pompage et régulation de la phase mobile

Les pertes de charge inhérentes à la CPL moderne nécessitent une alimentation sous haute pression de la phase mobile. La plupart du temps, les pressions nécessaires n'excèdent pas une centaine de bars, mais avec des phases mobiles de viscosité importantes, la perte de charge peut atteindre plusieurs centaines de bars. Aussi, la plupart des appareils commerciaux disposent d'alimentations à des pressions comprises entre 300 et 600 bars.

Il existe des pompes pneumatiques fonctionnant soit par pression directe de gaz sur la phase éluante, soit par amplification de pression au moyen d'un double piston. Les pompes électriques peuvent fournir un débit volumique constant. Parmi elles, les pompes de type seringue permettent de refouler le liquide à vitesse constante sans pulsation mais sont limitées par le volume de la seringue (entre 250 et 500 mL), un remplissage étant déconseillé au cours d'une série d'analyses.

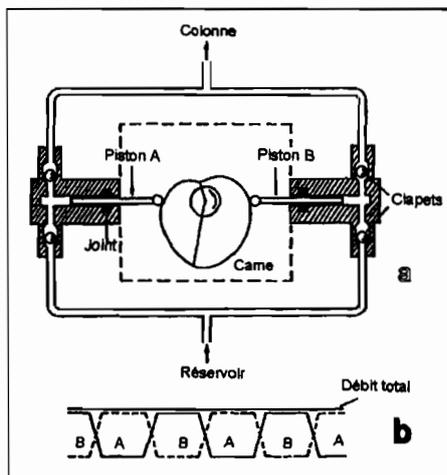


Fig. 4. — Pompe à piston à deux têtes montées en opposition. a = dispositif expérimental, b = profil du débit délivré par chacun des deux pistons et du débit total.

Les pompes électriques à piston ou diaphragme sont les plus utilisées; les premières fonctionnent avec un simple système à deux clapets (Fig. 4), les secondes selon un principe analogue mais avec un diaphragme évitant le contact entre la phase éluante et le piston. L'inconvénient de ces pompes est de fournir un débit pulsé mais il est possible d'y remédier avec un dispositif à deux têtes en opposition, adopté par beaucoup de constructeurs (Fig. 4).

Cependant, aucune pompe ne fonctionne à débit rigoureusement constant. Elles doivent être asservies à des régulations de débit fondées sur différents types de capteurs : l'un des plus connus fonctionne sur le principe de la loi de Darcy (éq. 1) par mesure de la perte de charge de part et d'autre d'un tube capillaire étalonné ou d'un tube rempli de microbilles de diamètre rigoureusement connu.

2.3. Gradient d'éluion

La programmation de variation de la composition de la phase mobile à débit total constant durant l'analyse, permet d'optimiser au mieux les séparations chromatographiques. Il existe différents types de programmation de gradient, classables en deux catégories non détaillées ici : les mélangeurs basse pression (en amont de la pompe), et les mélangeurs haute pression qui nécessitent soit deux corps de pompe, soit un système de mélange à vannes proportionnelles assez sophistiqué. Un gradient à deux solvants permet de résoudre la plupart des problèmes (un des deux solvants pouvant déjà être un mélange), mais certains appareils permettent la programmation de mélanges ternaires.

2.4. Injecteurs

Comme en CPG (2.3. chapitre 2.7), il s'agit de l'interface entre l'alimentation en phase mobile et la colonne (haute pression) qui permet d'introduire

l'échantillon à analyser (pression atmosphérique). Il existe deux grands types d'injecteurs : les injecteurs à seringue et les injecteurs à boucle ou tiroir d'échantillonnage.

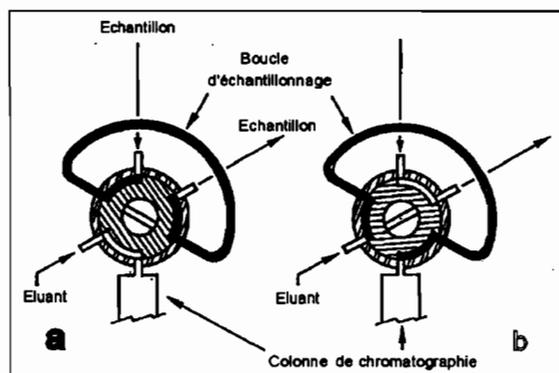


Fig. 5. — Vanne d'injection à boucle : a = remplissage de la boucle avec l'échantillon, b = injection sur la colonne.

Les injecteurs à seringue sont de deux types : à travers un *septum* avec la phase mobile en mouvement comme en CPG (*continuous flow*), avec la phase mobile à l'arrêt (*stop flow*). Le premier type est recommandé pour les pressions pas trop élevées (< 200 bars); l'efficacité des deux techniques est comparable. L'avantage de ce type d'injecteur est d'amener l'échantillon directement sur la colonne, son principal inconvénient est d'être moins reproductible que ceux à boucle ou à tiroir. Il existe cependant des injecteurs à aiguille automatisés dont la reproductibilité est satisfaisante.

Dans les vannes à boucle, la solution à injecter vient remplir le volume calibré de la boucle d'échantillonnage. La rotation de la vanne provoque alors un balayage par la phase mobile qui entraîne l'échantillon en tête de colonne (Fig. 5). Les vannes à tiroir fonctionnent sur un principe analogue, la rotation de la vanne étant remplacée par son enfoncement. Elles sont adaptées à de plus petits volumes d'échantillons (< 5 μL).

2.5. Détecteurs

2.5.1. Généralités

Le détecteur est un organe essentiel permettant de suivre en continu la séparation, d'identifier et de doser les solutés fractionnés. Cependant, il n'existe pas de détecteur d'emploi aussi universel qu'en CPG. La raison principale est que ces solutés ne se retrouvent pas dans un gaz, généralement neutre, mais dans divers solvants pouvant influencer le signal ou présenter un caractère agressif vis à vis de l'appareillage. Il existe pourtant un certain nombre de détecteurs universels ou spécifiques dont les plus connus sont le réfractomètre différentiel et le détecteur à absorptiométrie dans l'UV ou le visible.

2.5.2. Détection par absorptiométrie UV, visible, ou IR

Tableau 1. Longueur d'onde limite d'utilisation dans l'UV et propriétés de divers solvants pour la CPL

Solvant	longueur d'onde limite d'utilisation dans l'UV (nm)	Indice de réfraction à 20 °C	Viscosité à 25 °C (cP)	Point d'ébullition (°C)
n-Pentane	195	1,358	0,22	36
n-Hexane	190	1,375	0,30	69
Cyclohexane	200	1,421	0,90	81
n-Heptane	195	1,387	0,40	98
Triméthyl 2,2,4-pentane (Isooctane)	197	1,391	0,47	99
Benzène	280	1,498	0,60	80
Toluène	285	1,496	0,55	110
Tétrachlorure de carbone	265	1,460	0,90	77
Chloroforme	245	1,446	0,53	61
Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	233	1,424	0,41	40
Dichloro 1, 2 éthane	228	1,241 (25°C)	0,78	83
Diéthoxyde (éther éthylique)	218	1,353	0,24	35
Di-isopropyloxyde (éther isopropylique)	220	1,368	0,38	68
Tétrahydrofurane	212	1,408	0,46	66
Dioxane	215	1,422	1,20	101
Acétate d'éthyle	256	1,372	0,43	77
Acétonitrile	190	1,344	0,34	82
Acétone	330	1,355	0,30	56
Propanol 2 (isopropanol)	205	1,378	1,90	82
Éthanol	210	1,361	1,08	78
Méthanol	205	1,329	0,54	65
Diméthylformamide	268	1,429	0,80	153
Eau		1,333	0,89	100

La détection par absorptiométrie est la plus employée en CPL, particulièrement le détecteur UV, en raison de la relative transparence dans l'UV de beaucoup de solvants (tableau 1). Il reste cependant un détecteur spécifique dans la mesure où tous les produits n'ont pas d'absorbance dans l'UV ou le visible. Son domaine d'application a cependant été accru par l'utilisation de réactions colorées en sortie de colonne et de solvants transparents aux UV jusqu'à 200 nm. Le signal fourni est proportionnel à la concentration du soluté absorbant dans l'effluent de la colonne selon la loi de Beer-Lambert (Cf. chapitre 2.2) :

$$A = k_{(\lambda)} e c \quad (4)$$

où $k_{(\lambda)}$ = absorptivité molaire (coefficient d'absorption moléculaire du soluté), e = épaisseur de solution traversée, c = concentration du soluté dans l'effluent.

Il faut donc que e soit le plus grand possible, mais en même temps que le volume mort soit le plus faible possible pour ne pas affecter l'efficacité de l'analyse. Il y a donc une contradiction qui est résolue par la géométrie de la cellule, une bonne géométrie servant également à minimiser le bruit de fond dû aux phénomènes de réfraction et de turbulence.

On distingue quatre types de détecteurs correspondant à des niveaux croissants de complexité et de prix :

- les détecteurs à longueur d'onde fixe, en général à 254 nm (lampe à vapeur de mercure),
- les détecteurs à nombre limité de longueurs d'onde (filtres interférentiels),
- les détecteurs à longueur d'onde réglable en continu de 190 à 700 nm,
- les détecteurs multicanaux (dits à barrettes de diodes) permettant l'enregistrement tridimensionnel absorbance-longueur d'onde-temps.

Les détecteurs absorptiométriques dans l'infrarouge sont d'un usage beaucoup moins répandu que les détecteurs UV-visibles principalement en raison de la non transparence de beaucoup de solvants dans l'infrarouge.

2.5.3. Détecteur à réfractométrie différentielle

Il est basé sur la mesure en continu de la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent de la colonne chromatographique. La réponse R du réfractomètre est donnée par la relation :

$$R = Z(n - n_0) = Z p_i (n_i - n_0) \quad (5)$$

où Z = constante de l'appareil, n = indice de réfraction de l'effluent, n_0 = indice de réfraction de la phase mobile, n_i = indice de réfraction du soluté i pur, p_i = fraction massique du soluté i dans l'effluent.

Bien que d'usage plus général, ce détecteur est beaucoup moins sensible que le détecteur à absorptiométrie UV. D'autre part, il est très sensible aux variations de densité des solvants, liées aux variations de température et de pression. Son usage reste donc complémentaire à l'absorptiométrie UV-visible lorsque celle-ci est en défaut, bien que différentes techniques aient été développées pour améliorer les performances des détecteurs à réfractométrie. Il est souvent utilisé en chromatographie préparative et en chromatographie d'exclusion.

2.5.4 Détecteur fluorimétrique

Il est basé sur la mesure des radiations émises par certains composés organiques après absorption dans l'UV. La radiation de fluorescence est émise à une longueur d'onde supérieure à celle absorbée et son intensité est proportionnelle à l'intensité absorbée :

$$I_f = k(I_0 - I) \quad (6)$$

où k est un coefficient de proportionnalité et I_f , I_0 et I représentent respectivement l'intensité de la radiation de fluorescence, l'intensité de la longueur d'onde UV incidente et l'intensité UV transmise. D'après la loi de Lambert-

Beer on a $\frac{I_0}{I} = 10^{\epsilon lc}$ et donc :

$$I_f = k I_0(1 - 10^{-\epsilon lc}) \quad (7)$$

La réponse de ce type de détecteur n'est donc pas linéaire en fonction de la concentration, sauf aux faibles valeurs de celle-ci où $10^{-\epsilon lc} \cong 1 - 2,3\epsilon lc$. À ces niveaux, la sensibilité est supérieure à celle de l'absorptiométrie et ce détecteur est utilisé pour l'analyse des traces. Si son usage est limité aux composés fluorescents, son domaine d'utilisation peut être étendu, comme pour l'absorptiométrie par la formation de dérivés fluorescents en sortie de colonne.

2.5.5. Détection électrochimique

Elle met à profit les propriétés oxydo-réductrices des solutés et fonctionne dans le cas de phases éluantes conductrices ou qui peuvent le devenir après ajout d'un électrolyte indifférent (LiClO_4 , KCl ...). Au contact d'une électrode portée à un potentiel au moins égal à son potentiel d'oxydoréduction, une substance électro-active contenue dans l'effluent échange avec l'électrode, une charge Q donnée par la loi de Faraday :

$$Q = n_e F N_m \quad (8)$$

où n_e représente le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation ou réduction, F le Faraday et N_m le nombre de moles de substance transformée. Le courant i_t , qui circule dans la cellule à l'instant t est donné par :

$$i_t = \frac{dQ}{dt} = n_e F \frac{dN_m}{dt} = n_e F (C_i - C_f) D \quad (9)$$

où C_i et C_f représentent respectivement la concentration de la substance active à l'entrée et à la sortie de la cellule (mol L^{-1}), D le débit de liquide à travers la cellule. En principe l'application de la formule (9) lorsqu'on a électrolyse totale du composé ($C_f = 0$) fournit une détection absolue, sans étalonnage, du composé si on connaît le nombre d'électrons échangés n_e ; c'est la détection coulométrique. Ce mode de détection est cependant difficilement applicable en CLHP, principalement en raison du débit trop important de la phase éluante qui rend impossible l'électrolyse totale du soluté.

On préfère donc la plupart du temps se contenter d'une mesure du courant i_p , qui est directement proportionnel à la concentration du soluté lorsque sa fraction hydrolysée C_f/C_i est constante comme le montre l'écriture suivante de l'équation (9) :

$$i_p = n_e F C_i \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) D \quad (10)$$

Il s'agit alors du détecteur ampérométrique à électrolyse partielle qui comporte plusieurs variantes (couche mince, polarographique). Ce détecteur est utilisable pour un nombre assez important de familles de composés avec des quantités minimales détectables souvent très faibles.

2.5.6 Autres détecteurs

– *Détecteur conductimétrique* : il est surtout lié à la détection des cations et des anions minéraux et organiques en chromatographie ionique. Certains composés organiques peuvent également être détectés par conductimétrie (photo-conductivité).

– *Spectrométrie de masse (S.M.)* : la technique est séduisante à la fois par son caractère universel, sa grande sensibilité et la possibilité d'identification qualitative en ligne des effluents. Pourtant le couplage CPL-S.M. est encore plus complexe que le couplage CPG-S.M. en raison de la présence du solvant et de la non-volatilité de certains produits séparés par CPL. Les appareillages sont donc onéreux et réservés aux cas d'interprétations délicates.

– *Autres procédés de détection* : radioactivité pour molécules marquées, ionisation de flamme par transposition à la CPL de cet excellent détecteur de la CPG (difficile du fait de la présence de solvant), diffusion de la lumière...

3. Pratique

3.1 Chromatographie d'adsorption ou liquide-solide (CLS)

On utilise directement les propriétés adsorbantes des phases stationnaires, généralement des gels de silice et d'alumine. Le fractionnement dépend du nombre de sites libres à la surface du matériau, groupements silanols dans le cas des gels de silice (Fig. 6) :

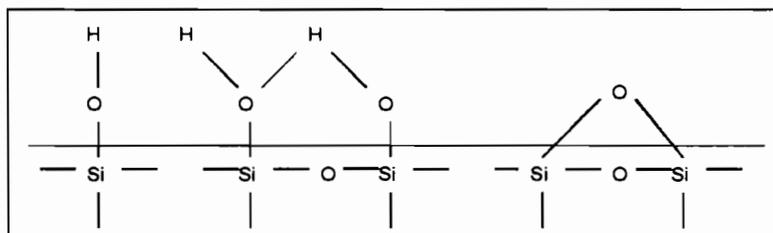


Fig. 6. — Groupements fonctionnels à la surface d'un gel de silice : silanols libres, silanols liés et pont siloxane correspondant à la déshydratation de deux silanols voisins.

L'eau joue également un rôle important en chromatographie d'adsorption, dans la mesure où elle est adsorbée préférentiellement à la surface des gels. Le facteur de capacité k' (éq. 6 chapitre 2.6) est donné ici par :

$$k'_s = K_s \frac{W_a}{V_m} \quad (11)$$

où K_s représente le coefficient de distribution du soluté entre les phases fixe et mobile, W_a la masse d'adsorbant contenue dans la colonne et V_m le volume total de la phase mobile dans la colonne.

La silice convient généralement mieux pour les solutés à caractère acide, et l'alumine pour les solutés à caractère basique. Dans le choix d'un bon adsorbant, il faut également prendre en compte sa surface spécifique et l'activité liée à sa teneur en eau. Snyder (1968) a défini une relation entre le facteur de capacité k'_s (éq. 11) et les caractéristiques de l'adsorbant :

$$\log k'_s = \log V_a + \beta (E_0 - A_s \epsilon_0) + \log \frac{W_a}{V_m} \quad (12)$$

où V_a représente le volume de phase mobile adsorbé par gramme d'adsorbant, β est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1 qui mesure l'activité de l'adsorbant en prenant en considération le nombre de groupements silanols libres (non recouverts par des molécules d'eau),

E_0 représente l'énergie libre d'adsorption des molécules de soluté dans les conditions d'activité standard ($\beta = 1$) qui s'exprime par le rapport

$$E = - \frac{\Delta G_s^0}{2,3RT} \quad (\text{énergie réduite sans dimension, } R = \text{constante des gaz par}$$

faits, $T = \text{température absolue } ^\circ\text{K}$, $\Delta G_s^0 = \text{énergie libre d'adsorption d'une molécule de soluté}$),

ϵ_0 représente l'énergie libre ΔG_M^0 d'adsorption des molécules de phase mobile, dans les mêmes conditions d'activité standard, par unité de surface A_m occupée sur l'adsorbant par une molécule de phase mobile, soit le rapport

$$\epsilon_0 = \frac{\Delta G_M^0}{2,3RTA_M},$$

A_s est la surface occupée sur l'adsorbant par une molécule de soluté et W_a et V_m sont définis comme précédemment (équation 11).

Il convient alors, pour des séparations reproductibles, d'utiliser des solvants qui ne modifient pas la teneur en eau de l'adsorbant. De tels solvants sont dits isoactifs et sont caractérisés par une teneur en eau correspondant juste à l'équilibre thermodynamique avec l'adsorbant. Il existe plusieurs techniques de détermination des teneurs isoactives en eau des divers solvants.

Le paramètre le plus important pour caractériser la phase mobile est sa force éluante ϵ_0 (équation 12). Plus ϵ_0 est élevé, plus les facteurs de capacité sont faibles, une variation de 0,05 unités de ϵ_0 entraînant une variation de k'

approximativement comprise entre 2 et 4. Les solvants utilisés en chromatographie d'adsorption doivent être classés par ordre croissant de leur force éluante; on appelle ce classement une «série éluotropique». Le tableau 2 représente une série éluotropique réduite à quelques solvants parmi les plus utilisés.

La recherche du solvant de force éluante appropriée peut être effectuée sur colonne ou en chromatographie couche mince avec la même phase stationnaire. Il est rare qu'un solvant unique puisse convenir au mieux; il faut souvent utiliser des mélanges de solvants en s'aidant au besoin d'abaques et courbes donnant la force éluante des mélanges en fonction de la concentration. Il n'est quelquefois pas possible de faire varier en continu la force éluante, par exemple en mélangeant de l'isooctane et du méthanol car les deux solvants ne sont pas miscibles en toute proportion. Il faut ajouter un troisième solvant qui permet la solubilité des deux premiers (mélange ternaire).

Les appareils CLHP de faible coût ne permettent de travailler qu'avec un solvant ou un mélange de solvants (isochratique). Les appareils plus perfectionnés permettent de faire varier la force éluante en cours d'analyse en programmant des mélanges de solvants en fonction du temps. Ils donnent alors accès à des fractionnement bien plus sophistiqués, mais l'utilisation rationnelle de ces appareils est délicate. Il faut optimiser les conditions analytiques, et la description des techniques d'optimisation sort du cadre de ce document, le lecteur pouvant se reporter aux ouvrages spécialisés comme celui de Rosset *et al.* (1982).

Tableau 2. Série éluotropique de quelques solvants parmi les plus utilisés en chromatographie d'adsorption

Solvant	Force éluante ϵ_0		Viscosité à 20°C (cP)	Indice de réfraction à 20°C	Longueur d'onde limite (nm)	Point d'ébullition (°C)
	Silice	Alumine				
Apolaires						
Hexane	0	0	0,31	1,375	190	68,7
Isooctane	0,01	0,01	0,50	1,391	190	99,2
Polarité moyenne						
Dichlorométhane	0,32	0,42	0,44	1,424	233	39,8
Tétrahydrofurane	0,35	0,45	0,55	1,408	212	66
Polaires						
Acétonitrile	0,50	0,65	0,37	1,344	190	81,6
Méthanol	0,73	0,95	0,60	1,329	190	64,7

3.2. Chromatographie de partage sur phases stationnaires greffées

La chromatographie de partage utilise un support généralement du même type que ceux définis en 3.1 (gel de silice), mais qui a été imprégné d'un liquide. La séparation est alors fondée sur le partage des solutés entre la phase imprégnée et la phase mobile. La simple imprégnation utilisée à l'origine présentait des

défauts d'instabilité qui pouvaient être corrigés en partie en saturant la phase mobile avec la phase d'imprégnation afin d'éviter les redissolutions.

Les phases greffées, qui ont progressivement remplacé les phases imprégnées, ont permis, sans diminuer les propriétés de partage, d'améliorer grandement la stabilité, d'éviter toute pollution des solutés élués et de travailler sans problème avec des gradients d'éluion. Actuellement on n'utilise pratiquement plus que des phases greffées (*Bounded Phase Chromatography-BPC*) parmi lesquelles on distingue :

- la chromatographie de partage classique dans laquelle les molécules greffées sur le gel de silice ont un groupement polaire comme $-CN$, $-NH_2$; la phase mobile est apolaire ou peu polaire;

- la chromatographie de partage dite à polarité de phase inversée (*reversed phase chromatography*), où les molécules greffées sont apolaires (chaînes hydrocarbonées) et la phase mobile est polaire.

Cette appellation n'a qu'une origine historique, sans critère scientifique. La phase dite «inverse» est apparue après le greffage des groupements polaires; elle a une très grosse importance dans la mesure où la majorité des séparations chromatographiques en phase liquide sont aujourd'hui réalisées de cette manière. Le principal intérêt de la phase inverse, dans l'analyse des produits naturels comme les extraits organiques des sols, réside dans le fait que l'on peut injecter ces extraits directement *en milieu aqueux*, ce qui facilite les opérations préalables de préparation des échantillons.

Le greffage des phases stationnaires est généralement réalisé par une réaction de silanisation consistant à substituer les atomes d'hydrogène des groupements silanol (Fig. 6) par un groupement organosilyl (Fig. 7).

Les abréviations commerciales parfois employées pour désigner les phases greffées dérivent de la nature des radicaux fixés sur les groupements silanols («R» Fig. 7). Par exemple les colonnes Supelcosil LC – 18 de Supelco ont des chaînes radicalaires comprenant 18 atomes de carbone (octadécyldiméthylsilyl).

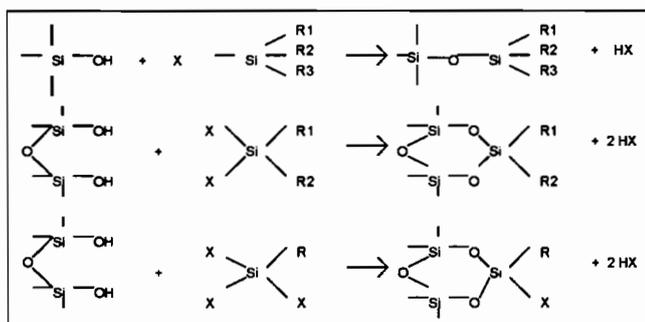


Fig. 7. — Réactions de silanisation de la silice avec un silane mono (en haut), di (au centre) ou trifonctionnel (Chloro ou alkoxy silane).

3.3. Chromatographie d'échange d'ions et techniques apparentées

La chromatographie d'échange d'ions utilise des phases stationnaires sur lesquelles sont fixés des groupements fonctionnels ionisés porteurs de charges

positives et négatives avec des ions mobiles de signes contraires assurant l'électro-neutralité. Les ions au voisinage des groupes fonctionnels sont échangeables avec ceux de la solution qui traverse l'échangeur. Avec une phase stationnaire S échangeuse de cations sous forme A^+ et une phase mobile M contenant les ions B^+ , il s'établit l'équilibre :



L'affinité de l'échangeur pour l'un ou l'autre constituant est évaluée par les proportions relatives de A et de B à l'équilibre dans chacune des deux phases. Dans le cas de la chromatographie, l'ion éluant de la phase mobile est le même que celui initialement présent sur l'échangeur. Les différences d'affinité des ions de l'échantillon et de la phase mobile induisent un coefficient de partage (éq. 1 chapitre 2.6) différent pour chaque ion, et leur migration différentielle le long de la colonne.

Les groupements fonctionnels échangeurs de cations sont chargés négativement et sont souvent de type sulfonate $-SO_3^-$. Les échangeurs d'anions sont chargés positivement et sont souvent de type ammonium quaternaire. Ces deux groupes d'échangeurs sont dits respectivement de type acide fort ($-SO_3^-$) et base forte ($-NR_3^+$), c'est à dire que leurs sels sont totalement dissociés en milieu acide et que leur capacité d'échange est indépendante du pH.

Il existe également des échangeurs dont les groupements fonctionnels ont le caractère d'acides ou de bases faibles. Les groupement carboxylates $-COO^-$ par exemple, ne sont échangeurs de cations qu'à des pH suffisamment élevés. En milieu acide, les groupements sont sous la forme $-COOH$ non ionisée.

Les structures des échangeurs d'ions sont de trois types :

– résines échangeuses d'ions : matrice constituée d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel, souvent un copolymère styrène-divinyl benzène, sur lequel sont greffés les groupements fonctionnels,

– échangeurs pelliculaires : pose d'une fine couche de résine échangeuse d'ions (résine pelliculaire) sur un support imperméable à la phase liquide (micro-billes de verre par ex.),

– silices échangeuses d'ions : on retrouve le type de support gel de silice utilisé en 3.1 et 3.2 avec des greffages particuliers ; par exemple on greffera sur les groupements silanols un dérivé silylé comprenant un groupement fonctionnel de type alkylphényle par une réaction du type de la figure 8 :

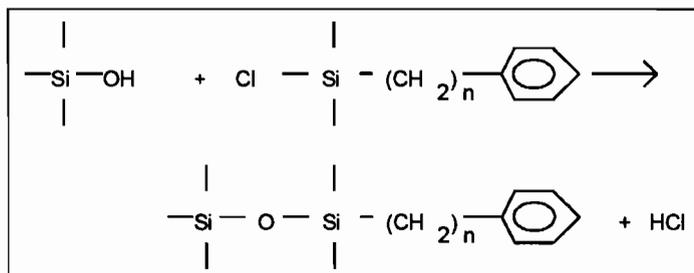


Fig. 8. — Alkylphényle silanisation des groupements silanols, première étape de l'obtention de certaines silices échangeuses d'ions.

Le greffage des groupements fonctionnels est obtenu ensuite par des réactions sur le radical phényl telles que sulfonation (groupements sulfonates SO_3^-) ou encore chlorométhylation puis amination pour les groupements ammonium quaternaire.

Les mécanismes de séparation peuvent faire intervenir plusieurs phénomènes simultanément. Dans le cas de l'échange ionique simple, l'équilibre (13) est caractérisé par la constante d'échange définissant une sélectivité :

$$\alpha = \frac{[\text{B}^+]_S [\text{A}^+]_M}{[\text{B}^+]_M [\text{A}^+]_S} = \frac{K_B}{K_A} \quad (14)$$

K_A et K_B étant les coefficients de distribution (éq. 1 chapitre 2.6) relatifs à chacun des ions. On peut définir une échelle d'affinité des ions pour chaque phase stationnaire :

– avec un échangeur d'anions du type ammonium quaternaire, on a l'ordre d'affinité suivant : citrate > SO_4^{2-} > oxalate > I^- > NO_3^- > Br^- > SCN^- > Cl^- > formiate > acétate > OH^- > F^- ,

– avec un échangeur de cations type «acide fort sulfonate», on aura : Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+ .

Cet ordre d'affinité régit en partie la force éluante des phases mobiles utilisées. Ainsi, dans les deux cas ci-dessus, une solution à base de nitrate conduira à une élution des anions plus rapide qu'une solution à base de chlorure, et une solution à base de potassium éluera plus rapidement les cations qu'une solution à base de sodium.

Mais le phénomène peut être compliqué par des réactions chimiques couplées au simple échange ionique. L'influence du pH par exemple intervient dans de nombreux équilibres : acides faibles sous forme anionique, acides aminés sous forme cationique à faible pH... On peut faire intervenir également des réactions de complexation : complexes cationiques des lanthanides avec l'acide α -hydroxybutyrique, complexes anioniques des sucres avec l'acide borique. On peut faire également intervenir un phénomène d'exclusion des ions par un ion du même type (équilibre de Donnan), et d'autres types d'interaction. Ainsi, le domaine de la chromatographie d'échange d'ions, s'est-il beaucoup développé depuis les fractionnements des anions et cations classiques jusqu'à divers domaines de la chimie analytique et de la biochimie.

Avec certains appareillages uniquement conçus pour cet usage, la chromatographie d'échange d'ions prend le nom de *chromatographie ionique*. Les chromatographes ioniques se caractérisent généralement par la présence d'un détecteur conductimétrique. Il faut alors un système pour s'affranchir de la conductivité propre de la phase éluante afin d'enregistrer les pics correspondant aux variations de conductivité dues aux ions séparés ; on parle de supprimeurs (de conductivité de la phase éluante) ; il existe des supprimeurs électroniques, et divers types de supprimeurs chimiques (membranes, résines échangeuses particulières) intercalés entre la colonne et le détecteur.

Les paires d'ions résultent d'associations entre deux ions de charges opposées pouvant être dues à des interactions électrostatiques ou à des effets hydrophobes ; leur propriété fondamentale est leur aptitude à passer depuis les

solutions aqueuses vers les milieux de faible constante diélectrique. *La chromatographie de paire d'ions* peut être mise en œuvre par deux groupes de techniques non détaillées ici :

- partage des paires d'ions entre deux phases liquides non miscibles (phase stationnaire aqueuse d'un gel de silice et phase mobile organique),
- distribution des paires d'ions entre la phase mobile et une silice greffée alkyle avec un contre-ion (ion ajouté pour former des paires avec les solutés à séparer) comportant une ou plusieurs chaînes hydrophobes pour favoriser le partage avec les chaînes alkyles de la silice.

La chromatographie d'échange de ligandes est basée sur la formation de complexes entre les solutés à séparer et un cation métallique présent soit dans la phase stationnaire seule, soit dans les phases fixe et mobile. On utilise principalement les cations métalliques de métaux de transition (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) qui donnent des complexes stables avec des ligandes variés, et on distingue deux grands modes :

- mode statique : les réactions de formation des complexes ont lieu sur la phase stationnaire,
- mode dynamique : les réactions de formation des complexes ont lieu dans la phase mobile ; la séparation utilise les différences des coefficients de distribution de ces complexes entre les phases mobile et stationnaire.

3.4. Chromatographie d'exclusion

La théorie de la chromatographie d'exclusion est un peu différente de celle des autres techniques chromatographiques en ce sens qu'elle ne met pas en jeu un équilibre thermodynamique du soluté entre une phase mobile et une phase fixe (CLS, CLL, *BPC*), ou avec d'autres solutés (échange d'ions et autres techniques ioniques). Ici, la séparation est fondée sur la taille moléculaire du soluté et la capacité de ses molécules à entrer dans les pores, remplis de solvant, de la phase stationnaire. Les grosses molécules sont exclues totalement ou en partie des pores et migrent plus rapidement que les petites molécules. La technique a reçu plusieurs dénominations, en particulier : chromatographie de perméation de gel (*Gel Permeation Chromatography GPC*) lorsque la phase mobile est organique, filtration sur gel (*Gel Filtration Chromatography GFC*) lorsque la phase mobile est aqueuse. Cette dernière dénomination est donc retenue de préférence dans l'analyse des biopolymères en milieux aqueux provenant de substrats naturels comme les sols.

L'équation du volume de rétention (éq. 5 chapitre 2.6.) prend ici la forme :

$$V_R = V_i + KV_p \quad (15)$$

où V_i est le volume interstitiel de la colonne (entre les particules de phase stationnaire), V_p est le volume poral (dans les particules de phase stationnaire), K est le coefficient de distribution des molécules précédemment défini (éq. 1 chapitre 2.6). On a ici les deux K limites :

- $K = 0$: on a $V_R = V_i$ et toutes les molécules sont exclues de la phase stationnaire ; ce cas est d'ailleurs souvent provoqué pour déterminer le volume interstitiel V_i en injectant des molécules suffisamment grosses pour qu'elles soient exclues de la phase stationnaire ;

– $K = 1$: tous les pores de la phase stationnaire sont accessibles aux molécules considérées; on a alors $V_R = V_i + V_p = V_T$ où V_T représente le volume de perméation totale (V_m équation 5 chapitre 2.6), déterminable par injection d'un soluté à faible encombrement moléculaire.

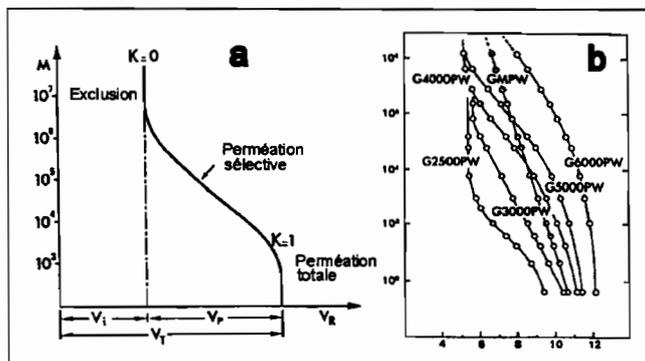


Fig. 9. — Relation entre le logarithme de la masse moléculaire M (Daltons) et le volume de rétention V_R (mL). a = courbe théorique, b = Application à un ensemble de biopolymères (catalogue Supelco, 1992, colonnes 30 cm x 7,8 mm, phase mobile : eau 1 mL mn^{-1} , échantillons standards de polyéthylène glycol et oxydes de polyéthylène).

Si $V_R > V_T$ c'est à dire si $K > 1$, il ne s'agit plus de chromatographie d'exclusion pure car un autre phénomène se superpose (partage, échange d'ions, etc.). On recherche des phases stationnaires où ces phénomènes secondaires soient aussi faibles que possible et où l'on peut être alors sûr que tous les constituants d'un mélange quelconque seront élués entre les volumes de rétention V_i et V_T . Il devient alors possible de faire passer en continu plusieurs fois l'effluent sur la même colonne (chromatographie avec recyclage).

Il existe de nombreuses phases stationnaires de chromatographie d'exclusion. La technique a également évolué vers les phases de plus fine granulométrie (environ 10 μm), qui permettent de préparer des colonnes très efficaces. Les gels de dextrane réticulés classiques (type Sephadex), utilisés dans les débuts de la méthode, sont concurrencés par plusieurs autres phases de deux grands types :

- polymères organiques ou gels : dextrane hydroxylé, polyester hydroxylé, polyvinyle, polystyrènes-divinylbenzènes...
- phases rigides : silices poreuses, silices greffées avec divers types de greffage pour réduire les phénomènes parasites d'adsorption ou accroître le caractère hydrophile, etc.

Le choix d'une bonne phase stationnaire nécessite de connaître d'une part sa compatibilité avec le solvant utilisé, d'autre part et surtout son domaine d'étalonnage en fonction des poids moléculaires à séparer. Il est nécessaire de travailler dans le domaine linéaire de la courbe $\log(M) = f(V_R)$ où M et V_R représentent respectivement la masse moléculaire et le volume de rétention des solutés (Fig. 9).

3.5. CPL et analyse du sol

Toutes les méthodes de fractionnement, particulièrement les méthodes chromatographiques, sont des outils précieux pour aborder l'étude des sols en raison de la complexité de ce milieu.

Pour l'étude des substances organiques, la CPL peut être utilisée dans deux grandes directions :

- fractionnement des acides humiques : on identifie sous ce terme des molécules stabilisées dans le sol, non assimilables à d'autres molécules connues, de poids moléculaires pouvant être très élevés et s'étaler sur une large gamme; leur étude relève donc du domaine de la chromatographie d'exclusion, particulièrement de la filtration sur gel,

- étude des composés biochimiques des sols : ce sont toutes les molécules appelées parfois non humiques, provenant essentiellement des organismes vivants (protéines, lipides, polysaccharides...); la CPL est en concurrence dans ce domaine avec la CPG pour l'analyse des composés structuraux de base de ces molécules (acides aminés, acides gras, hydrates de carbone...); ses inconvénients principaux résident dans une résolution parfois moins bonne et dans l'absence de détecteurs aussi sensibles qu'en CPG pour certains produits; ces inconvénients sont largement compensés principalement par une plus grande facilité de préparation des échantillons (surtout avec les techniques de partage en phase inverse (Cf. 3.2 ci-dessus) et ioniques (Cf. 3.3 ci-dessus) où l'on injecte des extraits aqueux) mais aussi par l'absence de dégradation thermique. En outre, la CPL possède le gros avantage de permettre l'étude de composés de plus haut poids moléculaire que la CPG; on ne se limite donc pas à l'analyse des composés structuraux de base des biopolymères mais on peut aborder l'étude des composés intermédiaires de dégradation (peptides...), voire le fractionnement des macromolécules elles-mêmes.

La CPL est également utile pour l'étude des polluants organiques des sols, principalement les pesticides, mais elle se classe plutôt en seconde position par rapport à la CPG dans ce domaine, en raison de la sélectivité et du grand nombre de détecteurs sensibles et sélectifs de cette technique.

La CPL est aussi une méthode de choix dans les analyses minérales du sol, particulièrement par les techniques ioniques et dérivées (Cf. 3.3 ci-dessus). Les progrès apportés par les chromatographes ioniques dans l'analyse des anions de la solution du sol, font de ces appareils des outils particulièrement utiles au laboratoire moderne.

Enfin, il est bon de rappeler que les phénomènes de transport des solutés dans les sols relèvent de principes analogues à la chromatographie en phase liquide. L'étude théorique du processus chromatographique a d'ailleurs servi de base à l'établissement de certaines équations pédologiques de transfert.

D'un autre point de vue, l'état des connaissances sur les matériaux de la séparation chromatographique peut également donner lieu à méditation. Les meilleurs que l'homme ait réussi actuellement à sélectionner sont l'alumine et la silice, deux constituants de base des minéraux du sol.

Bibliographie citée

ROSSET R., CAUDE M. et JARDY A., 1982. – *Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*, Masson, 2^e éd., 374 p.

SNYDER L.R., 1968. – *Principles of adsorption chromatography*. Marcel Dekker Inc.

Bibliographie complémentaire

BIÈVRE C. de et MUNIER R.L., 1979. – Chromatographie de surface en phase liquide. *Techniques de l'ingénieur*, P 1475, 18 p.

POOLE C.F. et SCHUETTE S.A., 1984. – *Contemporary practice of chromatography*. Elsevier, 708 p.

ROSSET R., CAUDE M., FOUCAULT A. et JARDY A., 1979. – Séparations chimiques : chromatographie en phase liquide sur colonnes. *Techniques de l'ingénieur*, P 1455, 16 p.

ROSSET R., 1980. – Séparations chimiques : chromatographie d'exclusion. *Techniques de l'ingénieur*, P 1465, 7 p.

Analyse élémentaire CHN-OS

1. Principe et évolution	312
1.1. Introduction	312
1.2. Évolution des analyseurs voie sèche	313
2. Appareillage et produits d'analyse par voie sèche	315
2.1. Détecteurs	315
2.2. Consommables	316
3. Analyseurs par voie sèche	318
3.1. Détection sélective simultanée C et H par infra-rouge	318
3.2. Détection par catharomètre après séparation chromatographique des gaz	320
3.3. Détection par catharomètre après piégeage sélectif des gaz	321
3.4. Détection par chimiluminescence et pyrofluorescence	322
3.5. Détection électrochimique	323
4. Analyseurs d'azote par voie humide	324

1. Principe et évolution

1.1. Introduction

Les techniques d'analyse élémentaire par voie sèche ou voie humide sont très anciennes. Liebig, Dumas, Kjeldahl, au XIX^e siècle, ont attaché leur nom à des réactions qui sont encore mises en œuvre. De profondes modifications ont été toutefois apportées en ce qui concerne la nature des catalyseurs et l'utilisation de détecteurs ultrasensibles pour éliminer les pesées et les titrations manuelles. L'automatisation des opérations permet d'aborder l'analyse simultanée des traces de C, H, N, S et O dans des temps très courts (Fig. 1).

Les progrès de l'instrumentation autorisent la différenciation des isotopes stables des éléments utilisés comme traceurs par piégeage des effluents et analyse en temps différé ou par couplage à des spectromètres de masse. En effet, les rapports isotopiques en abondance naturelle $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H sont utilisés dans de nombreux programmes de recherche (variations climatiques et paléo-température, hydrologie et circulation hydrothermale ou superficielle de H_2O , pédogénèse et comportement géochimique des éléments, dynamique des matières organiques, cycle de l'azote et du carbone...).

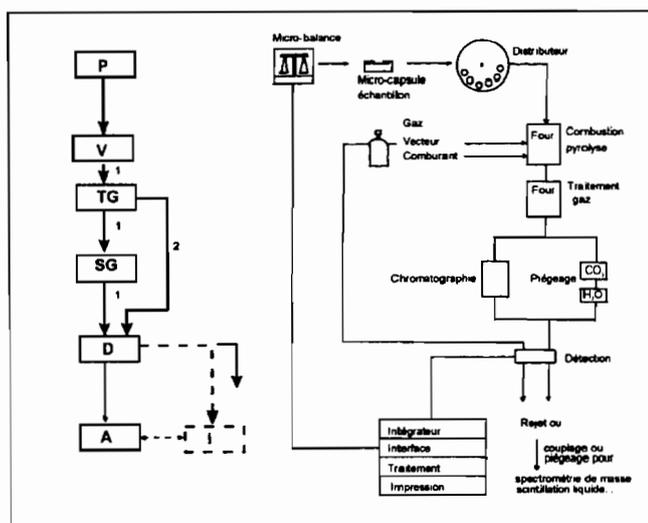
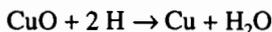
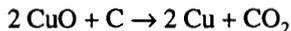


Fig. 1. — Schéma de principe d'un analyseur CHN-OS par voie sèche :

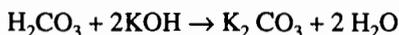
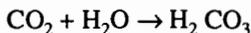
- P Étage préparation de l'échantillon,
- V Étage volatilisation par combustion ou pyrolyse,
- TG Étage traitement des gaz (réduction oxydes, élimination O_2 , élimination halogènes),
- SG Étage séparation des gaz à doser (non nécessaire pour analyseurs CH à détection IR et pour analyseurs CS avec détection électrochimique, voie 2),
- D Étage détection,
- A Étage acquisition des données,
- I Analyse isotopique sur option (couplage ou piégeage, spectrométrie de masse, scintillation liquide ^{14}C , spectrométrie ^{15}N).

1.2. Évolution des analyseurs voie sèche

La méthode de Liebig (1830) consiste à brûler une substance contenant du carbone et de l'hydrogène en présence d'oxyde de cuivre (Fig. 2) :



Le carbone est transformé en gaz carbonique et l'hydrogène en eau. L'eau est fixée sur un piège de chlorure de calcium anhydre qui peut absorber jusqu'à 6 H₂O par mole et le CO₂ est fixé dans une solution aqueuse de KOH :



L'augmentation de poids des tubes permet de calculer les taux de C et H de l'échantillon. Pour obtenir une précision acceptable, il est nécessaire d'opérer sur des prises d'essai de l'ordre du gramme.

Les réactions de Liebig, très simplifiées, ne tiennent pas compte de l'azote éventuellement présent sous forme d'oxydes et peroxydes (ou N₂). Ils peuvent être absorbés par la potasse et de ce fait, fausser le taux de carbone apparent.

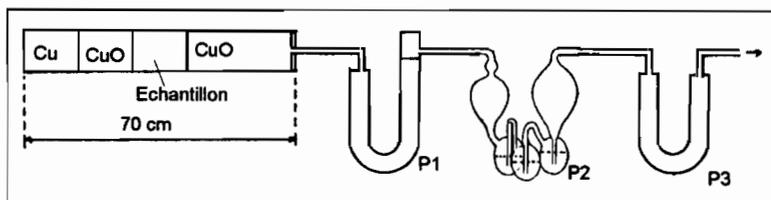


Fig. 2. — Appareil de Liebig :

P1 = piège absorbant de l'eau (CaCl₂ anhydre),

P2 = piège absorbant de CO₂ (tube de Liebig, solution KOH),

P3 = piège humidité et CO₂ ambiants (pastilles KOH).

Dumas (1831), pour doser l'azote, brûle l'échantillon dans un mélange avec de l'oxyde de cuivre, et opère un balayage par un courant de CO₂ (Fig. 3). Le mélange gazeux est envoyé sur une toile de cuivre qui réduit les composés azotés en N₂. La fixation de CO₂ se fait dans un azotomètre rempli de potasse. Le volume de gaz dégagé mesuré sous pression normalisée représente N₂.

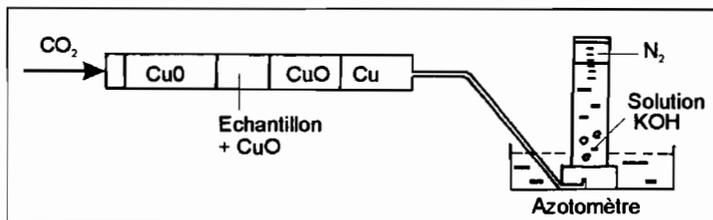
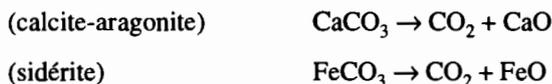


Fig. 3. — Méthode de Dumas.

La présence de carbonates est incompatible avec le dosage du carbone organique total. Les carbonates du sol sont détruits progressivement vers 500 °C en libérant du CO₂ qui s'ajoute à celui produit par l'oxydation de la matière organique.



Il est donc nécessaire de les éliminer préalablement à l'analyse par un traitement chimique, généralement à l'acide chlorhydrique, les systèmes mis au point pour pallier cette interférence n'étant pas totalement fiables.

À partir de 1970, l'automatisation des matériels conduit à privilégier les fours verticaux où l'échantillon peut être facilement introduit par simple gravité (Fig. 4).

Les échantillons, encapsulés dans une micro-coupelle en étain (ou en argent), sont disposés dans un dispenseur rotatif. À intervalles programmés, l'échantillon est amené dans l'axe du four et tombe par gravité dans un sas purgé d'air par un courant d'hélium. Un apport temporaire d'oxygène (pour C, H, N et S) à 1000 °C, permet l'oxydation spontanée des capsules en élevant la température de combustion à 1800 °C (réaction exothermique – *flash combustion*). On obtient ainsi une oxydation complète très rapide, mais la violence de la réaction oblige à disposer une protection du four en quartz par une petite nacelle (de nickel pur par exemple) qui collecte en même temps le dioxyde d'étain résiduel et les « cendres » de l'échantillon.

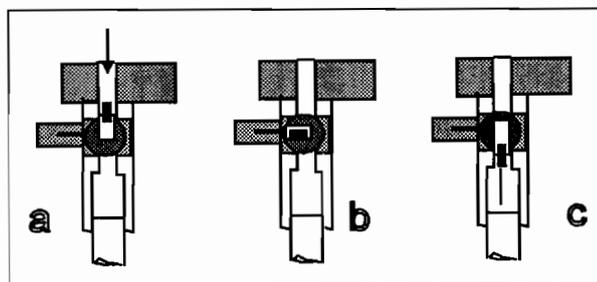
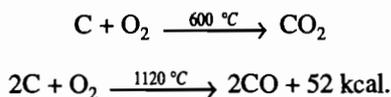


Fig. 4. — Principe admission par gravité (Heraeus) :

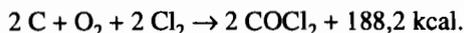
- a = réception échantillon,
- b = purge par gaz vecteur,
- c = admission dans le four.

La combustion avec le CuO n'est pas complète si CH₄ est présent. Il faut alors utiliser Cr₂O₃ pour parfaire l'oxydation.

Pour doser l'oxygène, on utilise une pyrolyse dans un courant vecteur d'hélium, et le flux gazeux passe sur une colonne de carbone amorphe, ou mieux, d'un mélange graphite-nickel porté au rouge à 1100 °C :



L'échantillon ne doit pas contenir de chlorures qui perturbent la réaction :



Les gaz peuvent être envoyés éventuellement sur une colonne remplie d'un tamis moléculaire qui piège les impuretés, mais laisse passer N_2 et CO qui sont alors séparés sur la colonne chromatographique et sont dosés sur un détecteur à catharomètre (Cf. chapitre 2.7).

Pour des substrats hétérogènes comme les sols entiers, on s'oriente vers les systèmes permettant l'admission d'échantillons de l'ordre de 100 mg. Des prises de 50 mg, ou plus d'échantillon broyé à 0,2 mm, sont souvent nécessaires pour obtenir une homogénéité acceptable et une bonne représentativité. Par contre, pour les produits extraits par solubilisation chimique (matières organiques), on peut utiliser les appareils construits pour des échantillons de produits organiques purs, injectables à l'échelle du milligramme.

2. Appareillage et produits d'analyse par voie sèche

2.1. Détecteurs

Le détecteur à catharomètre, (Cf. chapitre 2.7) est monté sur la plupart des appareils CHN. De type non sélectif, il rend nécessaire la séparation des composés, soit par chromatographie, soit au moyen de pièges. Les catharomètres sont peu encombrants, faciles à réaliser et d'un prix abordable. Leur limite de détection de l'ordre de 1 à 10 ng, est suffisante pour les teneurs trouvées dans les sols, sur des prises de l'ordre de 10 à 100 mg.

Les détecteurs infra-rouge (Fig. 5) ont une limite de détection de l'ordre de 10 ng. Leur sélectivité pour l'eau et le CO_2 a permis à certains constructeurs, après 1970, d'utiliser des dispositifs de détection à balayage rapide dont le temps de réponse est très court. Le couplage est simple. La sensibilité peut être améliorée par des systèmes à réflexion multiples (réflexion spéculaire sur revêtement interne à l'or).

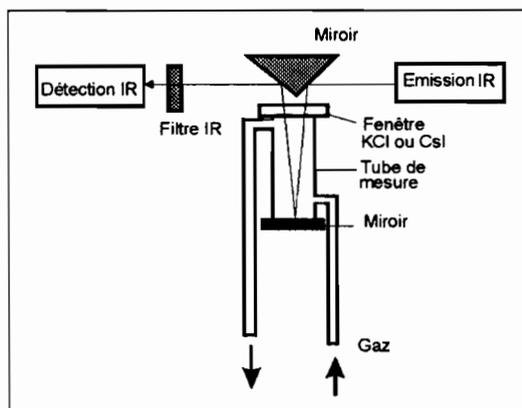


Fig. 5. — Détecteur sélectif à infra-rouge.

Le détecteur à capture d'électrons, très sensible et très sélectif, est utilisé en chromatographie gazeuse particulièrement pour l'analyse des traces de pesticides organo-halogénés (Cf. chapitre 2.7). On l'utilise ici pour les traces de soufre, le SO_2 ayant des affinités pour les électrons libres. La limite de détection est de l'ordre de 0,1 pg.

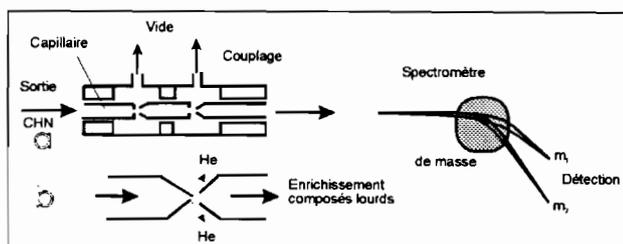


Fig. 6. — a) Couplage CHN-OS/spectromètre de masse avec séparateur de Ryhage à deux étages.
b) Principe de l'enrichissement en constituants lourds («écorceur ionique») par diffusion de l'hélium.

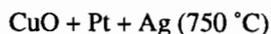
Le couplage avec un spectromètre de masse, actuellement peu répandu car onéreux, est proposé par *Fisons Instruments*. Les gaz séparés par chromatographie et détectés sur catharomètre sortent non modifiés de l'appareil. Ils peuvent être utilisés pour l'analyse isotopique de H, C, N, O, S pour déterminer les rapports d'intensité $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$... Les difficultés de couplage sont dues aux pressions différentielles entre la sortie du CHN-OS et au vide secondaire du spectromètre de masse. Il faut aussi que le temps de mesure du spectromètre de masse soit compatible avec l'enregistrement d'un spectre. La volatilisation par combustion est favorable à de bonnes mesures, les produits qui pourraient contaminer le spectromètre de masse restant dans le four. Les temps et débits de sortie sont suffisants pour permettre l'enregistrement des spectres. Un séparateur de jet de type Ryhage permet de séparer le gaz vecteur hélium (Fig. 6).

2.2. Consommables

La précision des appareils CHN-OS est directement liée à la qualité des gaz utilisés comme comburant, ou comme vecteur. Une pureté de 99,99 % est nécessaire. Des pièges peuvent être montés en ligne avant le branchement au matériel.

Les produits, pour les étages d'oxydation, doivent présenter une large surface réactive et doivent être périodiquement changés, ou régénérés. Certains appareils possèdent un auto-contrôle initiant une alarme lorsque les performances du produit ne sont plus suffisantes.

L'oxyde de cuivre (CuO) facilite l'oxydation en CO_2 , H_2O , N_2 et oxydes d'azote. Des mélanges sont aussi utilisés pour améliorer les performances d'analyse de produits difficiles à oxyder complètement :





$\text{CuO} + \text{Ag}$ (ce mélange est moins sensible au frittage et conserve plus longtemps sa porosité).

L'oxyde de chrome (Cr_2O_3) placé après CuO permet de transformer CH_4 en CO_2 . Il ne génère pas d'oxyde d'azote et ne retient pas les gaz émis.

Le platine (Pt) est utilisé pour l'oxydation de CO en CO_2 . Il est attaqué par les halogènes et peut retenir au rouge O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O .

L'hopcalite est un mélange d'oxyde de Mn et de Cu utilisé pour catalyser l'oxydation de CO en CO_2 . Il est moins coûteux que le palladium, ou le platine sur gel de silice.

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) sert à l'oxydation de SO_2 en SO_3 .

L'anhydride tungstique (WO_3) permet la conversion de S en SO_2 .

Le permanganate d'argent (AgMnO_4) est un donneur d'oxygène.

Les vanadates et tungstates d'argent et différents autres sels d'Ag sont utilisés en présence d'halogènes.

Le charbon nickelé (ou platiné) est utilisé pour le dosage de l'oxygène par sa transformation en oxyde de carbone qui sera détecté. Le charbon, dont la teneur en nickel peut atteindre 40 %, permet d'obtenir des valeurs très basses lors des essais à blanc. Il limite la réduction de la silice des fours par le carbone à haute température, vers 1 150 °C.

L'étage de réduction utilise l'argent, mais surtout le cuivre en copeaux, en feuille ou en fil, pour fixer l'oxygène excédentaire après combustion et réduire les oxydes d'azote. L'étage des pièges comprend systématiquement des produits pour la fixation temporaire de l'eau et du CO_2 .

Le perchlorate de magnésium ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ anhydre) est aussi fourni sous les noms commerciaux de *dehydrite* ou *anhydrone*. Ce produit peut fixer jusqu'à 6 H_2O par mole représentant environ 35 % de son poids (il est efficace jusqu'à 3 H_2O environ); il est instable comme tous les perchlorates. Le gel de silice est souvent employé pour fixer l'eau lorsqu'on doit la libérer après dosage de l'azote par chauffage à 400 °C. L'eau est quelquefois convertie en acétylène par du carbure de calcium : $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CaO}$.

Le CO_2 est fixé par des tubes KOH , ou ascarite (NaOH – amiante).

L'élimination des oxydes de S , N , halogènes, peut se faire dans des tubes avec MnO_2 . Le fluor, qui réduit la durée de vie des colonnes de chromatographie à remplissage Porapak, peut être fixé par le nitrure de Mg .

Des pièges de temporisation permettent de séparer sommairement le flux gazeux (tamis moléculaire 5Å Porapak). Le remplissage des colonnes chromatographiques avec du Porapak Q.S. permet une séparation très efficace.

Les produits de calibration

Les coupelles, ou nacelles d'étain, qui servent au conditionnement des échantillons sont testées pour déterminer le blanc.

Certains appareils peuvent être étalonnés directement avec des gaz. Cependant, la plupart du temps, on utilise des substances étalons organiques, ou minérales. Il faut employer des étalons dont la composition élémentaire est proche de celle des échantillons, ce qui est difficile lorsqu'on dose simultanément CHNS (tableau 1). Il est également conseillé de toujours effectuer un

moins un étalonnage avec un échantillon de référence de sol, particulièrement pour les sols peu organiques.

Certains étalons traditionnels sont des produits toxiques, ou cancérigènes. Il est donc indispensable d'observer les consignes de sécurité en les manipulant.

Tableau 1. Substances étalons : classement par % de C décroissant (concentration théorique %)

	C %	H %	N %	O %	S %	Sécurité
Graphite (C)	100,00	–	–	–	–	
Polyéthylène (C ₂ H ₂) _n	87,70	14,30	–	–	–	
Atropine (C ₁₇ H ₂₃ NO ₃)	70,56	8,01	4,84	16,59	–	(dangereux)
Acide benzoïque C ₆ H ₅ -COO H	68,85	4,95	–	26,20	–	
Sulfanilamide (4 (H ₂ N) C ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂)	41,84	4,68	16,27	18,58	18,62	
Acide picrique : 2, 4, 6 trinitrophénol (O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ OH	31,45	1,32	18,34	48,88	–	(inflammable, toxique)
Thiourée (H ₂ NCS NH ₂)	15,78	5,30	36,80	–	42,12	(cancérigène)
Carbonate de Na (Na ₂ CO ₃)	11,33	–	–	–	–	
Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	–	6,10	21,20	–	24,26	

3. Analyseurs par voie sèche

Les principales solutions actuellement retenues par les constructeurs peuvent être classées selon les modes de fractionnement et d'identification des gaz de combustion ou pyrolyse.

3.1. Détection sélective simultanée C et H par infra-rouge

Le constructeur *Laboratory equipment corporation* (LECO) présente une gamme importante d'appareils dédiés au dosage de C, H, N, O, S dans les métaux et des appareils pour le dosage simultané de N-O, C-S, Si-P-Mn...

Dans cette gamme diversifiée, on peut signaler quelques appareils utilisables pour les sols : l'analyseur CR 12, deux appareils CHN dont l'un est susceptible de recevoir des échantillons de 200 mg (CHN-600 et CHN-800), un appareil CHNS série 932 et des appareils pour le dosage du soufre (SC-32 et SC-132).

Le LECO CHNS 932 utilise des échantillons de l'ordre de 2 à 5 mg. Cette prise nominale faible ne permet de l'utiliser que pour des extraits organiques du sol. Le principe de dosage est classique : combustion dans un four à

1000 °C dans l'oxygène, balayage par un gaz vecteur (hélium), dosage sur des détecteurs IR pour CO₂, H₂O, SO₂. Le dosage de l'azote est réalisé simultanément sur catharomètre après réduction des oxydes et séparation.

On peut doser O₂ après connexion à un four à pyrolyse haute température avec carbone pour transformer O₂ en CO, puis par catalyse en CO₂.

Le LECO CHN 800 permet des prises de 3 à 15 mg selon les teneurs en éléments. L'analyse de trois éléments demande environ cinq minutes. Le LECO CHN 600 (Fig. 7) basé sur le même principe permet de passer des échantillons jusqu'à 200 mg, les échantillons étant plus représentatifs pour les sols entiers.

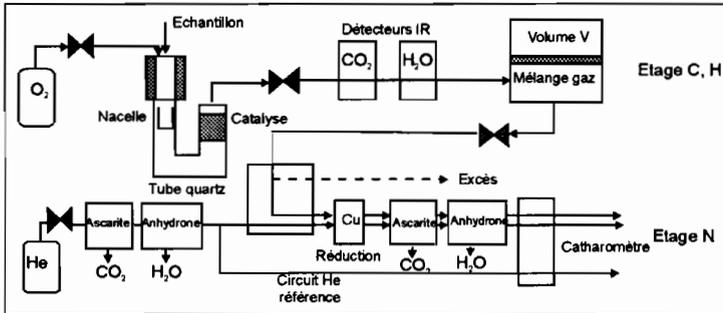


Fig. 7. — Principe de fonctionnement CHN-600 LECO.

L'échantillon pesé sur micro-balance connectable au matériel est disposé dans un distributeur. La nacelle d'étain tombe dans un four chauffé à 950 °C rempli d'oxygène. La combustion flash de l'étain porte cette température à 1800 °C. Les gaz CO₂, H₂O, N₂, oxydes d'azote, composés soufrés passent dans une zone de catalyse où la combustion est complétée et les oxydes de soufre fixés. Le flux gazeux est collecté et mélangé dans une seringue avec un piston en PVC qui assure le mélange et amène les produits de combustion à un volume standard. Les taux de CO₂ et H₂O sont alors mesurés et une aliquote prélevée pour le dosage de l'azote. L'aliquote est entraînée par un courant d'hélium dans un four contenant du Cu pour réduire les oxydes d'azote en N₂, puis dans un tube d'ascarite pour éliminer CO₂, et d'anhydron pour éliminer H₂O, enfin sur un catharomètre où il est mesuré.

Ce type d'appareillage est précis et sensible pour C et H dans les sols. Il faut toutefois noter que la prise aliquote pour la détermination de N, est satisfaisante avec le rapport habituel C/N de 10 environ, mais peut conduire à une détermination sous-estimée pour les échantillons à rapport C/N élevé. Pour les échantillons pauvres en matières organiques, comme certains sols tropicaux à teneur en C inférieure à 1 %, la détermination du carbone reste précise (si l'échantillonnage est bien conduit), mais celle de l'azote devient impossible selon cette technique.

La détection IR est également utilisée dans une gamme d'appareillages pour le dosage du carbone dans l'eau, la solution du sol ou des extraits aqueux. Dans ce cas, l'oxydation n'est pas réalisée sur échantillons solides mais dans la solution par des systèmes d'oxydation énergiques (persulfate sous UV à froid, persulfate sous UV à chaud, O₂ à haute température...). Des détecteurs IR sont

également utiles dans la mesure de CO_2 provenant d'études de respirométrie sur les sols.

3.2. Détection par catharomètre après séparation chromatographique des gaz

L'appareil classique *Fisons 1108 CHN-OS* (échantillons de 1 à 100 mg de sol) (Fig. 8) est composé de deux fours dont les circuits sont couplés. Le flux gazeux est séparé par une colonne chromatographique et un détecteur de type catharomètre permet d'effectuer les dosages.

Pour le dosage simultané de C, H et N, l'échantillon est oxydé dans un four à 1020 °C en présence d'oxygène. La combustion flash de la capsule d'étain porte cette température à 1800 °C. Un courant d'hélium entraîne les gaz de combustion sur de l'oxyde de chrome, puis sur l'étage de réduction sur du cuivre en copeaux.

La colonne de chromatographie (Porapak QS) est maintenue dans une enceinte thermostatée à 100°C et permet de séparer N_2 , CO_2 et H_2O .

Pour le dosage de l'oxygène, l'échantillon est pyrolysé dans le deuxième four en présence de carbone à 40 % et de nickel qui libère instantanément le CO formé. L'hélium, gaz vecteur, entraîne les produits de combustion sur un filtre, puis au travers de la deuxième colonne chromatographique où CO est isolé.

Pour le dosage de soufre, l'échantillon est oxydé dans le deuxième four contenant de l'anhydride tungstique (WO_3). Un balayage hélium entraîne SO_2 sur une colonne de cuivre, puis sur la colonne chromatographique et le détecteur à conductivité thermique.

La reproductibilité est de 0,2 % environ, la limite de détection de l'ordre de 10 mg (C) kg^{-1} sol. On peut réaliser une analyse CHN en sept minutes, une analyse CHNS en douze minutes et l'oxygène en cinq minutes. En option, on peut monter un détecteur à capture d'électrons très sensible pour doser SO_2 et une sortie permet le couplage à un spectromètre de masse pour l'analyse isotopique.

L'appareil *Fisons NA 1500 (NCS)* accepte des échantillons jusqu'à 100 mg. Il peut réaliser le dosage de N en trois minutes, N-C en six minutes et N-C-S en neuf minutes. Le principe est identique au 1108.

Tous ces matériels sont conçus pour limiter les variations de pression, la précision du système étant dépendante de la régularité du flux gazeux, de la température de la colonne chromatographique, du volume mort de cette colonne et des fluctuations de pression. Les gaz n'étant pas piégés au cours de leur passage dans l'appareil, peuvent être réutilisés pour d'autres dosages quantitatifs.

Perkin-Elmer a également une longue expérience de la microanalyse CHN avec ses anciens appareils 240 d'une part, et les microanalyseurs N COLEMAN 29 A, d'autre part. Le *Perkin-Elmer 2400 (CHN)* est alimenté par un distributeur de 60 places. Les échantillons peuvent atteindre 200 mg. Le circuit comprend un four porté à une température de 950 à 1200°C, un tube de réduction au cuivre, un étage de mixage à pression et volume contrôlés, une colonne chromatographique pour la séparation des composants. La détection se fait sur

un capteur catharomètre. Trois options sont disponibles : appareil CHN, appareil CHN-S, appareil O avec commutateur de colonne. Les temps nécessaires sont de : 6 minutes pour l'option CHN, 8 minutes pour l'option CHNS, 4 minutes pour l'option O.

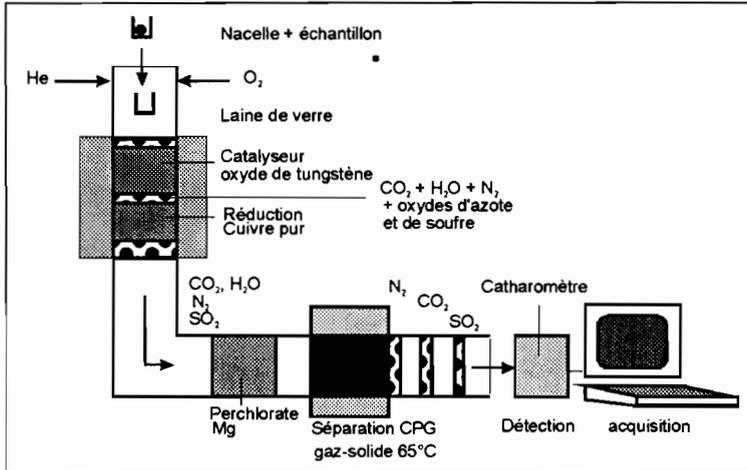


Fig. 8. — Modèle 1108 CHN-OS Fisons.

3.3. Détection par catharomètre après piégeage sélectif des gaz

La société HERAEUS (FOSS — UIC) commercialise des appareils spécialisés pour l'analyse dans les métaux, sous la marque Leybold. Cette gamme comprend des ensembles dédiés pour C, H, N, O, S et des dosages C-S, N-O. Ces matériels ont des zones de dosages peu adaptées aux sols.

Les appareils HERAEUS CHN-OS sont produits sous plusieurs versions : CHN (OS), CHN, CH, N, O, S. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Dosage C, H, N : les échantillons sont conditionnés dans des capsules d'étain (jusqu'à 200 mg de sol) brûlées dans un four vertical chauffé à 1 050 °C sous oxygène. La combustion flash de la capsule d'étain porte la température à 1 800 °C. Les gaz de combustion sont entraînés par un courant d'hélium et subissent une oxydation complémentaire sur une garniture oxyde de cuivre-oxyde de cérium. Les oxydes d'azote sont ensuite réduits en N₂ dans un four contenant du fil de cuivre chauffé à 600 °C. L'oxygène excédentaire est fixé et le soufre (SO₂), les halogènes, sont réduits et absorbés par de la laine d'argent et du chromate de plomb. Après cette purification, le courant gazeux, comprenant le gaz vecteur He, CO₂, H₂O et N₂, passe vers l'unité de séparation par des colonnes qui fixent H₂O et CO₂.

L'azote passe directement dans une chambre thermostatée sur un catharomètre à deux canaux (courant d'hélium sur le canal de référence, mélange He-N₂ sur le canal de mesure). Après détection de l'azote et enregistrement de la totalité du signal, l'intégrateur initie le chauffage à 80 °C du piège CO₂ permettant la libération de ce gaz et son passage dans le catharomètre pour déterminer C. En fin de signal, le piège à eau est chauffé à 400 °C, libérant H₂O qui passe dans le catharomètre permettant le dosage de H.

Dosage oxygène : Un échantillon en capsule étain passe dans un four de cracking porté à 1140 °C. L'oxygène réagit avec le mélange catalyseur carbone et donne CO. Ce gaz est entraîné par un mélange 95 % azote – 5 % hydrogène et passe sur un tube NaOH qui élimine les fractions halogènes acides. Le dosage est effectué sur un détecteur IR non dispersif, le catharomètre ne présentant pas la sélectivité nécessaire.

Dosage soufre : Le soufre peut être analysé en utilisant un échantillon pesé avec de l'oxyde de tungstène. Après conditionnement dans une capsule d'étain, l'échantillon (jusqu'à 60 mg de sol) est brûlé dans un four porté à 1150 °C dans un mélange hélium 90 % – oxygène 10 %. On obtient SO₂ qui est desséché sur un tube de perchlorate de magnésium avec du Porapak-N pour séparer les impuretés comme le méthane. Le méthane, éventuellement présent, passe rapidement, alors que SO₂ est ralenti. L'intégration de pic SO₂, obtenue sur détecteur IR sélectif, ne débute qu'après évacuation du méthane.

Les temps de dosage sont de 9 à 14 minutes pour le dosage de CHN, 6 à 9 minutes pour CN, 4 à 6 minutes pour N, 4 à 6 minutes pour O. La précision est de l'ordre de ± 0,1 % et la gamme de dosage est de :

0,03 à 15 mg pour C avec une limite de détection de 5×10^{-4} mg

0,03 à 5 mg pour N avec une limite de détection de 1×10^{-3} mg

0,03 à 1,5 mg pour H avec une limite de détection de 1×10^{-4} mg

0,03 à 2 mg pour O₂ avec une limite de détection de 1×10^{-3} mg

3.4. Détection par chimiluminescence et pyrofluorescence

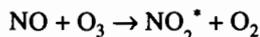
Les appareils ANTEK séries 700 – 7 000 N (N, S) déterminent l'azote total par pyro-chimiluminescence en milieu oxydant, le soufre total par pyro-fluorescence.

Détermination de l'azote total

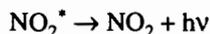
Cette analyse demande 3 à 10 minutes. L'échantillon (jusqu'à 1 g) est pyrolysé dans un four en quartz porté à 1100 °C en présence d'oxygène. Un flux d'argon entraîne les composés de l'azote (Fig. 9).

N – composés organiques + O₂ $\xrightarrow{1100^\circ\text{C}}$ NO + CO₂ + H₂O + produits divers (O₂, S, halogènes...)

Ce mélange passe dans un tube de séchage, puis dans la chambre de réaction où il est mis en contact avec de l'ozone produit dans un générateur incorporé :



La molécule de NO₂^{*}, excitée métastable, se désactive et retourne à l'état stable en émettant un photon qui est détecté par un tube photomultiplicateur :



L'émission de photons, spécifique de l'oxyde d'azote dans la bande 650-900 nm est libre d'interférences et proportionnelle à l'intensité mesurée. La réponse est linéaire.

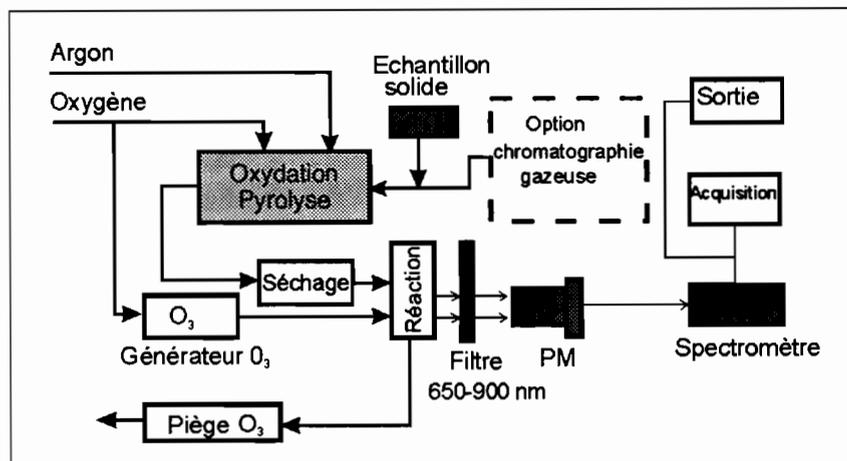
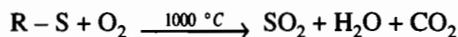


Fig. 9. — Analyseur N ANTEK 707 C par chimiluminescence.

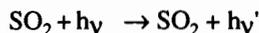
Détermination du soufre

On peut opérer selon les teneurs en soufre sur des échantillons de 50 mg à 1 gramme. Le temps d'analyse varie de 1 à 10 minutes.

L'échantillon est introduit dans un four en milieu oxygène à 1000 °C.



Les gaz sont séchés sur un piège, puis passent dans une chambre de fluorescence pour être exposés à une radiation UV :



Cette réaction de fluorescence est spécifique de SO_2 et n'est pas soumise à interférence dans ces conditions. L'émission de fluorescence est envoyée sur un photomultiplicateur et le signal amplifié est traité sur une électronique comportant enregistreur, affichage numérique et ordinateur de gestion. La réponse pour SO_2 est linéaire entre des teneurs de quelques $\mu g\text{ kg}^{-1}$ et 200 $\mu g\text{ kg}^{-1}$.

3.5. Détection électrochimique

Pour mémoire, les appareils Wösthoff Carmomat 8 ou Carmographe, Sulmographe, Oxymhograph (Fig. 10) ont un fonctionnement plus économique et ne nécessitent que de l'oxygène pour les déterminations de C et S. Ces appareils étant initialement utilisés pour l'analyse des métaux, seul le Carmomat 8 est optimisé pour les sols. Ils présentent l'inconvénient de demander une présence constante pour le chargement manuel et la lecture des résultats, ce qui les rend moins attractifs actuellement, malgré leur bonne précision dans les mesures de C et S des sols.

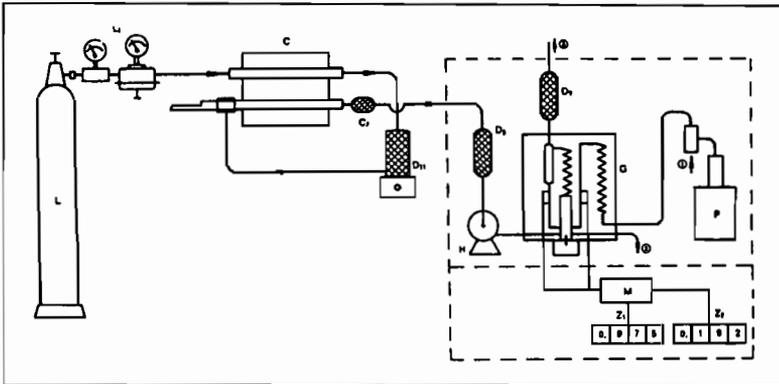
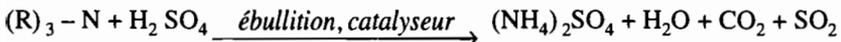


Fig. 10. — Schéma de principe d'une installation d'analyse avec Carmhomat 12-G

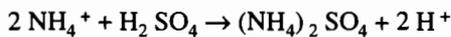
L	bouteille d'oxygène	P	pompe doseuse pour le réactif
L ₁	détendeur double	M	dispositif de mesure avec amplificateur
C	four de combustion à deux tubes	Z ₁	ajustage du poids de l'échantillon
C ₇	filtre de laine de quartz	Z ₂	indication digitale du pourcentage de carbone
D ₁₁	filtre de chaux sodée	(1)	entrée du réactif
D ₈	filtre de perhydrite	(2)	sortie du réactif
D ₉	filtre de chaux sodée	(3)	sortie du gaz résiduaire
H	Pompe	G	cellule de mesure

4. Analyseurs d'azote par voie humide

Cette méthode par voie humide met en œuvre une minéralisation par voie acide en présence de catalyseurs et une distillation après neutralisation du milieu (méthode Kjeldhal). L'équation générale peut s'écrire :



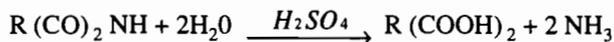
si on a affaire à un sel d'ammonium, on aura :



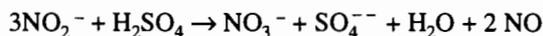
avec de l'azote sous forme amidée, on aura une hydrolyse :



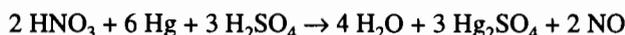
avec de l'azote imidé, on arrivera aussi à ce résultat :



Les composés nitro N-N, ou nitroso N-O, seront aussi amenés à l'état de sel de NH_4 avec une minéralisation un peu plus longue selon le catalyseur utilisé. Par contre, les nitrites et nitrates ne sont pas dosés par le mode opératoire classique.

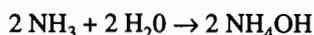
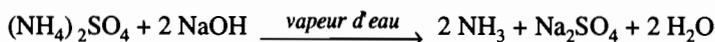


Pour les nitrates, même avec un catalyseur au mercure, on aura :

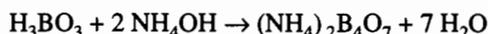


La réduction préalable des nitrites et nitrates est donc nécessaire s'ils sont abondants. Les résultats pourront donc être différents de ceux obtenus par voie sèche (mesure par défaut).

L'entraînement à la vapeur en milieu alcalinisé permet de déplacer NH_4^+



L'ammoniaque ainsi libérée est recueillie dans une solution d'acide borique pour éviter les pertes et permettre le dosage en série par acidimétrie :



Tout se passe donc en solution avec l'acide borique comme si on titrait directement l'ammoniaque dégagée :

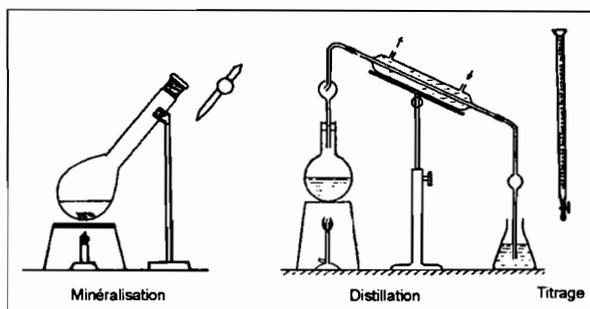
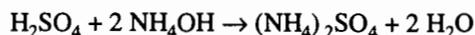


Fig. 11. — Équipement minimal méthode Kjeldahl.

Alternativement à l'acidimétrie, la colorimétrie (réaction de Berthelot) est également très utilisée pour le dosage de l'ammonium et certains systèmes sont automatisés (SKALAR).

La méthode Kjeldahl, malgré ses inconvénients (manipulation de produits dangereux, minéralisation longue, incertitude sur les nitrates et nitrites...), présente l'avantage de ne demander qu'un équipement réduit et peu coûteux qui permet de l'utiliser dans des sites où les problèmes d'infrastructure sont limitants. Un bec bunsen, un matras, un appareil de distillation rudimentaire et une burette de dosage peuvent représenter l'équipement minimal (Fig. 11). Cependant, la méthode Kjeldahl étant une méthode de référence, de nombreux

constructeurs ont développé des équipements complexes pour automatiser cette détermination.

L'amélioration de la technique peut se faire à des niveaux divers d'automatisation. Les fabricants ont recherché des catalyseurs plus performants et moins polluants, mais aussi à soustraire les opérateurs aux contraintes de manipulations à risques (H_2SO_4 bouillant, vapeurs acides, neutralisation par NaOH concentrée...). On trouve donc des matériels semi-manuels comportant des postes de minéralisation, de distillation-dosages aux échelles macro et micro (BICASA, BÜCHI, GERHART, SKALAR, TECATOR-PERSTOP, VELP¹...). La minéralisation est réalisée dans des blocs d'aluminium chauffés par des résistances électriques et programmables en cycles température-temps. Des tubes calibrés remplacent les matrasses classiques et un système de fermeture à reflux condense les vapeurs acides, évitant les hottes.

PROLABO, CEM, QUESTRON, proposent une minéralisation par micro-onde et l'utilisation de l'eau oxygénée à la place des catalyseurs. L'unité de distillation peut être couplée à l'unité de dosage. Elle comporte un générateur de vapeur, une pompe intégrée pour l'addition de NaOH, un écran de sécurité. Le dosage se fait par le biais d'une pompe de transfert du distillat et l'addition automatique du réactif de titrage. Un microprocesseur automatise les opérations et les résultats sont présentés sur imprimante.

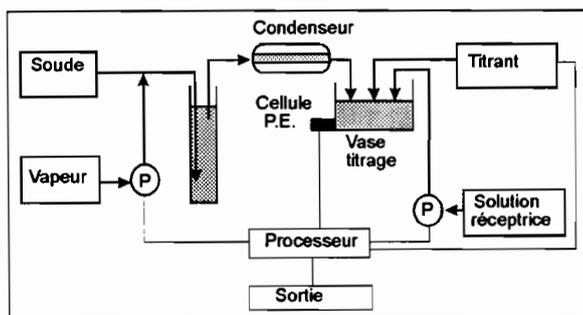


Fig. 12. — Unité distillation-titrage Kjeldahl TECATOR-AUTO (P = pompes).

Une automatisation plus complète a été réalisée par plusieurs constructeurs. Seul le transfert manuel des racks de minéralisation est nécessaire sans transvasement, ni neutralisation.

TECATOR-PERSTOP¹ propose des matériels permettant de réaliser 180 analyses Kjeldahl par jour (Fig. 12), l'appareil pouvant fonctionner de manière autonome pendant quatre heures (les racks d'attaque sont chargés toutes les quatre heures après minéralisation sur digesteur).

GERHARDT¹ construit plusieurs modèles de VAPODEST plus ou moins évolués, avec passeur d'échantillons rotatif automatique, titration en ligne, calcul des résultats et couplage à une balance électronique, éventuellement. SKALAR présente un modèle modulaire bloc de minéralisation – bloc de dosage.

1. Voir adresses en annexe 6.

UIC fabrique un appareil KJEL-AUTO compact avec un chargeur rotatif de vingt échantillons et dispositif de dosage par titration.

Certains fabricants ont cherché à éliminer la distillation et la titration volumétrique pour effectuer le dosage final directement sur le minéralisat Kjeldahl. Par exemple, MITSUBISHI¹, utilise le minéralisat de l'attaque Kjeldahl dilué et une titration coulométrique directe. De même, WESCAN¹ propose un matériel très sensible permettant d'atteindre une limite de détection de l'ordre du mg kg^{-1} (réaction linéaire entre 10 ppb et 1000 ppm). L'analyse demande deux minutes et s'effectue directement sur le minéralisat Kjeldahl dilué. Cette réaction est basée sur la diffusion de l'ammoniac au travers d'une membrane neutre en Téflon couplée à un capteur mesurant la conductivité électrique. Le minéralisat Kjeldahl est mélangé à une solution fortement basique pour convertir NH_4^+ en gaz ammoniac



La membrane est perméable aux gaz, mais pas aux liquides et espèces ioniques. De l'autre côté de la membrane, un flux de solution neutre permet de recueillir NH_3 . La modification de la conductivité électrique est mesurée dans un conductimètre différentiel. Un dispositif de réduction peut être monté en ligne pour les nitrates et nitrites (colonne Zn-Cu), ce qui assure un résultat de N total exempt d'erreur.

1. Voir adresses en annexe 6.

Automatisation et robotique au laboratoire

1. Introduction	331
2. Analyse automatisée à flux continu segmenté	332
2.1. Préparation de l'échantillon	332
2.2. Manipulations des solutions	335
2.3. Mesures	342
2.4. Acquisition des données	344
3. Analyse automatisée à flux continu non segmenté	344
3.1. Principe	344
3.2. Théorie et éléments des chaînes analytiques	346
4. Robotique au laboratoire	348
4.1. Introduction	348
4.2. Bras robotique	354
4.3. Le système ZYMARK	356
5. Matériels particuliers	359
5.1. Généralités, appareillages divers	359
5.2. Système SKALAR	361
5.3. Mécanisation de l'analyse granulométrique	361
Bibliographie citée	364
Analyse automatisée à flux continu segmenté	364

Analyse à flux continu non segmenté	364
Robotique	365
Chronobibliographie complémentaire	366
Analyse à flux continu non segmenté	366
Robotique	366

1. Introduction

Le premier système modulaire automatique d'analyse qui a connu un fort développement dans le domaine des sols est apparu dans les années 1960 avec les chaînes à flux continu segmenté à l'air qui comprenaient une gamme complète sans équivalent à l'époque : préparation des solides, dispositif de filtration continue, minéralisateur, distributeur d'échantillons, pompe péristaltique, bain-marie, spectro-colorimètre, photomètre de flamme à trois canaux avec étalon interne, enregistreur, etc.

Ce type de chaîne a beaucoup évolué, mais reste encore en fabrication, en concurrence (complémentaire) avec les systèmes à flux continu sans segmentation.

Les limites entre automatisation et robotique sont peu rigoureuses et s'opposent souvent d'une discipline à une autre, en raison de la mouvance des concepts. Ces limites, en fait, évoluent en fonction des progrès techniques. Une définition actuelle dans le domaine analytique pourrait se formuler : «la robotique permet de réaliser l'ensemble des opérations nécessaires à l'exécution d'une ou plusieurs tâches d'analyses, grâce à la combinaison synergique d'ensembles mécaniques, électroniques et informatiques, le processus allant de la prise en charge de l'échantillon brut au résultat exploité. C'est le stade ultime de l'automatisation telle qu'elle est conçue actuellement. Elle permet l'asservissement d'enchaînement de séquences de pesée d'échantillon, d'extraction, de filtration, de mesure de volume et de transfert interactif de paramètres analytiques, modifiant profondément la stratégie des laboratoires».

Vers 1975, le développement des microprocesseurs et de la micro-informatique, véritable mutation technologique, a permis de modifier radicalement les matériels d'analyses en automatisant de nombreuses fonctions manuelles (optimisation des réglages, pilotage...) et bousculé les techniques anciennes. Les laboratoires s'équipent avec des matériels venant de nombreux fabricants, avec des sorties de données variées et il est souvent difficile de les interconnecter directement. Les ordinateurs peuvent servir de lien entre les matériels et devenir le support d'une architecture ouverte globale grâce à un réseau interne.

Enfin, vers 1981-1982, les développements de la robotique industrielle ont pu trouver des applications en laboratoire avec l'apparition de systèmes flexibles mettant en œuvre des bras anthropomorphiques, ou cartésiens, capables, grâce à l'électronique et l'informatique, de gérer des ensembles analytiques plus ou moins complexes. La prise en compte de la phase de préparation de l'échantillon peut être intégrée, libérant le chimiste des pesées et extractions répétitives, les logiciels et le robot prenant en charge les opérations jusqu'à l'obtention des résultats. Le robot, doté d'un langage, devient un interlocuteur dont le rôle ne se limitera pas à faire de l'automatisation, mais à permettre d'intégrer des automatismes spécifiques. Dans les systèmes, les informations circulent, sont traitées, interprétées, exploitées particulièrement lors du développement des systèmes cognitifs «expert».

Toutefois le sol, milieu solide, à peine fluide quand il est broyé, se prête très mal à l'automatisation complète des analyses, surtout au niveau préparation/mise en solution.

2. Analyse automatisée à flux continu segmenté

Skeggs (1956, 1957) déposait des brevets basés sur la segmentation d'un flux liquide par un gaz. Il adaptait un procédé utilisé à une autre échelle par les pétroliers pour convoyer, dans les pipe-lines, des fractions de densités différentes, en intercalant un segment d'eau salée non miscible agissant comme piston auto-nettoyeur.

Le principe de l'analyse à flux continu segmenté a été développé par Technicon Corp. (Tarrytown, États-Unis) et étendu au secteur commercial sous forme d'un système modulaire (*autoanalyser system*). Ce système, mécaniquement simple (Fig. 1), a progressivement évolué jusqu'au modèle TRAACS 800 (*Technicon Random Access Automated Chemistry System*) qui a précédé le rachat par le groupe Alfa - Laval - Bran - Luebbe (1989)¹.

Ces matériels, dans leurs versions les plus courantes, permettent d'effectuer dans les sols, les eaux et les végétaux, après mise en solution et éventuellement dialyse continue, la plupart des dosages dont le stade ultime est la spectrophotométrie, la fluorimétrie, la spectrométrie de flamme... Les applications courantes à l'analyse de sol sont depuis longtemps très diverses : azote total, ammonium, nitrate, nitrite, aluminium, fer, silice, titane, calcium, magnésium, sulfate, chlorure, phosphore total et extractible, sodium, potassium, sélénium, matière organique, amino-acides après séparation sur colonne, résidus de pesticides, DCO... (*Technicon bibliography*, 1968, 1974, 1975 (2), 1975 (3), 1973-1978).

Les flux analytiques de 30 à 100 échantillons par heure, sont bien adaptés aux laboratoires d'analyse de sols qui doivent traiter des volumes élevés d'analyses répétitives où la reproductibilité et la précision sont essentielles.

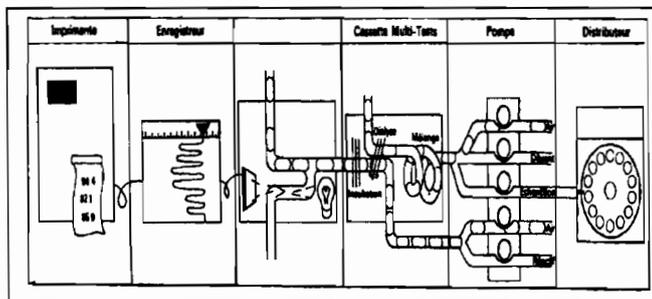


Fig. 1. — Schéma de principe d'une chaîne automatisée (exemple avec capteur de mesure colorimétrique).

2.1. Préparation de l'échantillon

La préparation des solides doit être effectuée d'abord manuellement (chapitre 1.3), aucune chaîne ne pouvant intégrer, économiquement, la préparation des échantillons de sols.

1. Voir adresses en annexe 6.

Dans le système Technicon, en dehors des installations industrielles de contrôle des comprimés en cours de fabrication, il n'est pas possible d'intégrer la pesée automatique (LV-10 automatic feeder Mettler + balance). Il existe, par contre, des ensembles permettant d'amener en solution les éléments ou composés à doser depuis les échantillons solide complexes (Solid prep I et II, filtre continu, minéralisateur continu, etc.). Bien que peu utilisés en analyse du sol, où l'on préfère souvent garder le contrôle manuel de ces opérations, de tels ensembles méritent d'être évoqués pour les possibilités de développement.

2.1.1. Extraction/dissolution des échantillons solides

L'échantillon solide est pesé et placé dans le plateau supérieur distributeur tournant à vitesse choisie. Vingt godets sont disponibles (Fig. 2a). Le godet bascule dans une chambre d'homogénéisation, un rinçage quantitatif est effectué et le mixer tournant à 10 000 tours mn^{-1} permet de mettre en suspension et/ou dissoudre l'échantillon. En fin de traitement, la suspension est envoyée sur un filtre continu. La chambre d'homogénéisation est rincée automatiquement.

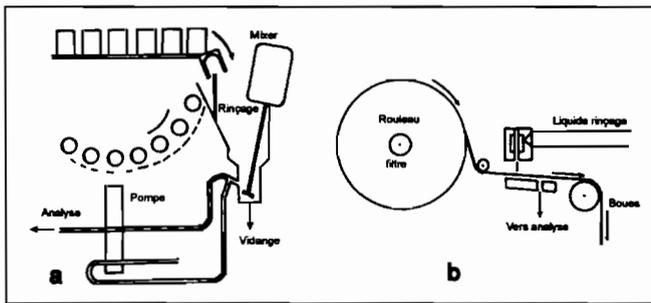


Fig. 2. — Automatisation des mises en solution :
 a = systèmes d'extraction ou dissolution des échantillons solides (*solid-prep* modèles I et II, Technicon),
 b = filtre continu.

2.1.2. Filtre continu

Ce filtre, de porosité définie, posé sur un plateau Téflon (Fig. 2b), permet de séparer une phase liquide d'une phase solide. Il est constamment renouvelé pendant la filtration et le liquide clair est aspiré en-dessous du plateau pour stockage dans des tubes d'échantillonneur ou directement vers le circuit d'analyse. Le précipité est évacué à l'avant.

Pour filtrer les réactifs, il existe également des microfiltres polythène de 6 mm en ligne que l'on monte en début de circuit pour éliminer les précipités éventuellement présents avant entrée dans le circuit d'analyse.

2.1.3. Minéralisateur continu hélicoïdal

La minéralisation continue peut être effectuée à la sortie du SOLID-PREP au moyen d'acide concentré, par la méthode Kjeldahl. Le tube Pyrex de 90 cm de forme hélicoïdale est animé d'un mouvement de rotation à 6 tours mn^{-1}

(Fig. 3a). L'échantillon de sol, mélangé aux acides et catalyseur, progresse sur une résistance portée à 400 °C. Il est suivi d'un rinçage par le mélange acide assurant la séparation des échantillons.

Le court temps de minéralisation (bien adapté à la matière organique) est insuffisant pour les sols, ce qui a amené Technicon à proposer un système de minéralisation discontinu, à block aluminium de digestion indépendant de 20 ou 40 échantillons (Fig. 3b).

On peut monter en série, à la sortie, une petite colonne de distillation spéciale pour séparer NH_4^+ . Des colonnes de réduction peuvent aussi être montées avec un remplissage Cd-Cu pour des dosages comme NO_3^- ou NO_2^- . Le dosage simultané de l'ammonium et des nitrates des sols a été décrit peu après l'usage des autoanalyseurs (Gautheyrou et Gautheyrou, 1965).

Un micro-digesteur U.V. en quartz peut permettre également de traiter les extraits de sol pour la détermination de l'azote total.

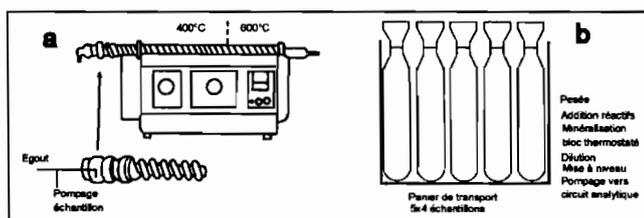


Fig. 3. — Systèmes de minéralisation :
a = minéralisateur continu hélicoïdal,
b = minéralisation discontinue à blocs digesteurs.

2.1.4. Dispositif à gradient variable continu pour colonnes chromatographiques

Des configurations (Fig. 4), permettant d'alimenter une colonne de chromatographie, ont été proposées en liaison avec des collecteurs de fractions de 200 tubes.

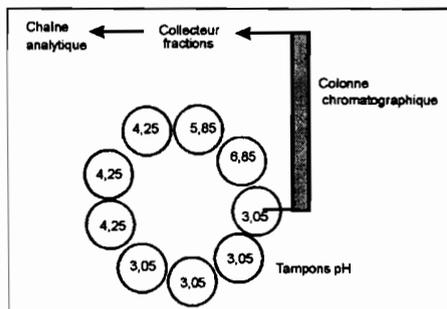


Fig. 4. — Système de gradients pour l'analyse chromatographique des acides aminés (AUTOGRAD).

L'appareillage est composé d'une série de chambres interconnectées pouvant contenir différents tampons ou solvants. Ces systèmes permettent de

simuler un gradient (généralement de pH) pour l'alimentation de la colonne chromatographique.

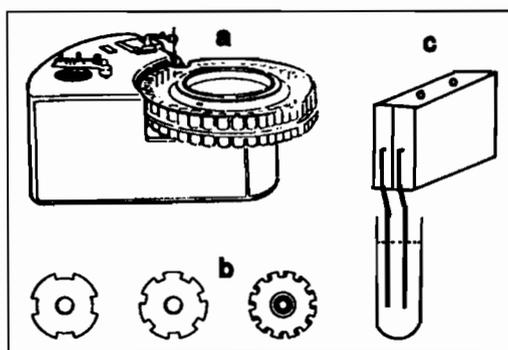
2.2. Manipulations des solutions

2.2.1. Distributeurs d'échantillons

Les distributeurs (Fig. 5a) permettent la présentation régulière des échantillons liquides (le volume des tubes varie de 0,5 mL à 30 mL) et la distribution de 40 à 200 échantillons.

Un dispositif à lames vibrantes permet de maintenir homogènes les milieux portant des précipités en suspension (Fig. 5c).

Fig. 5. — Distributeurs d'échantillons liquides :
 a = type II pour 40 échantillons (0,5 à 8,5 mL);
 b = cames permettant de régler la cadence d'analyse ;
 c = dispositif à lames vibrantes pour le maintien de l'homogénéité.



Un tube en acier inoxydable aspire la solution d'échantillon pendant un temps programmé, grâce à des systèmes de cames (Fig. 5b) ou de minuteur électronique. Un réservoir permet le rinçage du tube d'aspiration entre chaque échantillon. Le temps de pompage doit permettre d'atteindre le signal stable maximum pour une analyse donnée et le débit peut varier de 20 à 150 échantillons par heure environ.

2.2.2. Pompes péristaltiques proportionnantes

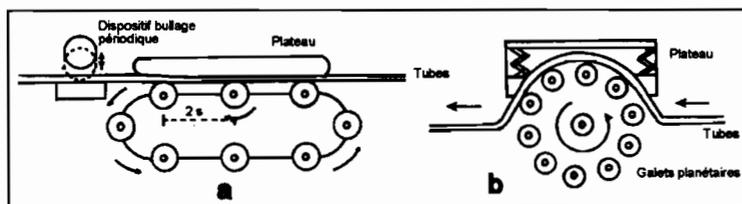


Fig. 6. — Pompes péristaltiques Technicon :
 a = modèle PIII équipée du dispositif de bullage « air-bar »,
 b = modèle TRAACS 800.

Les pompes péristaltiques proportionnantes (Fig. 6) sont le cœur du système d'analyse automatique. Elles fonctionnent par écrasement simultané de

plusieurs tubes plastiques de diamètre variable. En jouant sur les diamètres de tube, on règle les proportions d'échantillon, de solvant ou réactifs qui vont se mélanger ensuite pour produire une réaction (généralement colorée) permettant l'analyse. Un des tubes envoie un petit volume d'air qui va segmenter le flux des liquides en aval pour favoriser les mélanges, marquer la séparation entre échantillons, éviter les contaminations inter-échantillons.

Le système AIR-BAR (Fig. 6a) permet de supprimer l'effet des pulsations en injectant les bulles d'air en phase avec les périodes de compression des réactifs par écrasement mécanique des tubes. L'addition d'air est très régulière et empêche les effets de retour.

2.2.3. Circuits et accessoires divers

Tableau 1. Tubes et manchons de raccordement avec couleurs normalisées (Technicon, Tygon...) correspondant au diamètre (débit)

Code	Débit m. mn ⁻¹					Manchon
	Diamètre intérieur (mm)	CPV 3603	Solvaflex R 4000	Acidflex R 5000	Silicone	
Micro-tube		Incolore	Jaune	Noir	Blanc	
Orange-noir	0,127	0,015	0,015	–	–	bleu
Orange-rouge	0,190	0,030	0,030	–	–	bleu
Orange-bleu	0,254	0,050	0,050	–	–	vert
Orange-vert	0,381	0,100	0,160	*	–	violet
Orange-jaune	0,508	0,160	0,160	*	–	violet
Orange-blanc	0,635	0,230	0,230	*	*	violet
Noir-noir	0,762	0,32	0,32	0,34	*	violet-noir
Orange-orange	0,889	0,42	0,42	0,43	*	violet-noir
Blanc-blanc	1,026	0,60	0,56	0,53	*	violet-noir
Rouge-rouge	1,143	0,80	0,70	0,64	*	violet-orange
Gris-gris	1,293	1,00	*	*	*	violet-orange
Jaune-jaune	1,422	1,20	1,06	1,92	*	violet-blanc
Bleu-jaune	1,524	1,50	*	*	*	manchon 1/8-3/16
Bleu-bleu	1,651	1,60	1,37	1,19	*	manchon 1/8-3/16
Vert-vert	1,854	2,00	1,69	1,44	*	manchon 1/8-3/16
Violet-violet	2,057	2,50	2,02	1,71	*	manchon 1/8-3/16
Violet-noir	2,286	2,90	2,42	2,03	*	manchon 1/8-3/16
Violet-orange	2,540	3,40	2,89	2,39	*	manchon 1/8-3/16
violet-blanc	2,794	3,90	3,39	2,76	*	manchon 1/8-3/16

Tableau 1 (suite)

Code	Débit m. mn ⁻¹					Manchon
	Diamètre intérieur (mm)	CPV 3603	Solvaflex R 4000	Acidflex R 5000	Silicone	
Micro-tube		Incolore	Jaune	Noir	Blanc	
Liaison 1/16-1/8	1,580					
Manchon 1/8-3/16	3,170					
Tube Pyrex	1,600					
Tube Pyrex B.M	2,000					

Le système à flux continu est basé sur l'écrasement de tubes plastiques calibrés par des rouleaux de pompe qui se déplacent, repoussant à vitesse constante le liquide et l'air qui le segmente. Le diamètre du tube conditionne le débit par unité de temps (tableau 1). Quatre qualités de tubes sont utilisées pour s'adapter aux différents fluides :

- le *Tygon R 3603* - chlorure de polyvinyl (Norton plastics) usage général;
- le *Solvaflex R 4000* pour pomper certains solvants;
- le *Fluran acidflex R 5000* pour les acides et certains solvants;
- le *Silastic*, silicone résistant à l'acide acétique et à des solvants organiques.

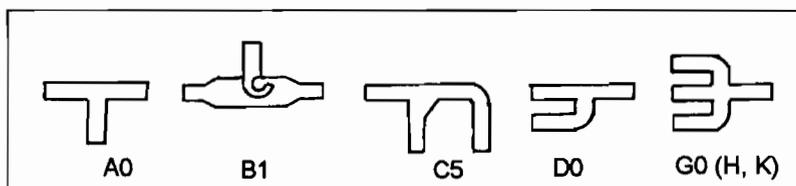


Fig. 7. — Tubes de connexion divers :

- code A - connexions en T mélange de deux réactifs (8 modèles),
- code B - trappes pour retirer un gaz en vue de son dosage, ou son élimination (6 modèles),
- code C - T débulleur (8 modèles),
- code D - pour segmentation de courant liquide; mélange de deux réactifs (code D). Le courant à segmenter est toujours envoyé par le tube droit, le réactif ou l'air par la branche coudée (5 modèles),
- code G - Cactus : l'air est injecté au centre par une branche capillaire. Les réactifs à fort débit sont amenés par les branches de 1,6 mm de diamètre (4 modèles),
- Code H - Cactus : le réactif à fort débit est injecté par la branche droite centrale (6 modèles),
- Code K - Cactus multiples pour mélange plusieurs réactifs (9 modèles).

Les tubes *Tygon* et *Solvaflex* peuvent se coller à la cyclohexanone. Ils sont utilisés à température ambiante.

Les cassettes analytiques (*manifolds*) incorporent la totalité des éléments nécessaires à un dosage donné. Le changement de cassette est rapide et permet donc de passer d'une analyse à l'autre sans délai.

Les *manifolds* peuvent être montés au laboratoire au moyen des éléments variés mis à la disposition des analystes par les constructeurs. Une centaine d'éléments spécifiques sont proposés.

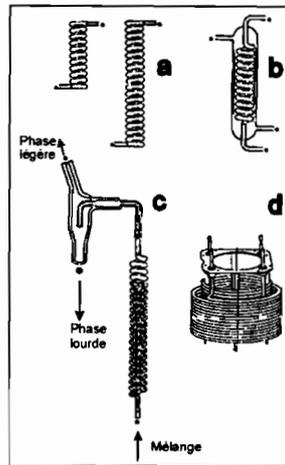


Fig. 8. — Bobines pour auto-analyseurs :
 a = bobines de mélange standard : environ 25 variantes des 2 modèles ci-dessus à 14 spires et 28 spires (connexions diverses incorporées),
 b = bobine thermostatée,
 c = bobine à barbotage,
 d = bobine de délai pour bain-marie.

Les connecteurs en T, en H, etc. (Fig. 7) s'utilisent toujours à plat, mais si on désire éliminer un précipité, le petit côté sera tourné vers le bas. L'air est toujours envoyé par la petite branche capillaire d'un connecteur. Le débullage se fait verticalement avec des connecteurs de type C adaptés.

Le mélange des réactifs au sein des segments élémentaires est réalisé au moyen de bobines diverses (Fig. 8a) montées horizontalement (mélange convectif). Dans les bains-marie, où la température atteint 95 °C, le diamètre interne des bobines de délai (Fig. 8d) est de 2,0 mm au lieu de 1,60 mm pour conserver un bullage sans surpression malgré l'augmentation de volume due à la température. Les bobines à bille de verre (Fig. 8c) sont utilisées pour assurer un barbotage par solvant. Les bobines chemisées permettent de thermostatier les réactifs pendant leur mélange (Fig. 8b).

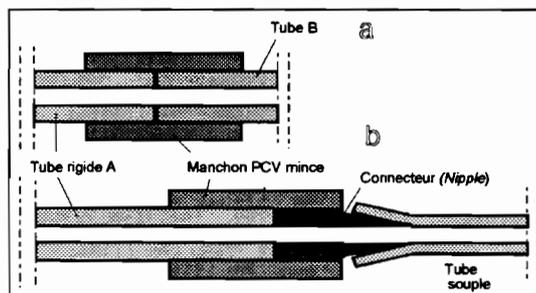


Fig. 9. — Raccords :
 a = manchonnage direct de 2 tubes rigides, verre ou PVC,
 b = liaison tube rigide - tube souple au moyen d'un connecteur (*Nipple* : 17 modèles).

2.2.4. Manifolds ou cassettes analytiques

2.2.4.1. Généralités

Lorsqu'on dispose d'un mode opératoire manuel, le passage au mode opératoire automatisé ne pose généralement que peu de problèmes. Il suffit de retraduire en volumes proportionnels les volumes des divers réactifs en jouant éventuellement sur les concentrations et en effectuant des regroupements, lorsque cela est possible, pour diminuer la longueur des circuits et le nombre de bobines de mélange.

Un signal analytique bien résolu représente l'intégration de 20 à 30 mesures effectuées sur un certain nombre de segments pour une bonne représentativité de l'échantillon liquide. Les temps de rinçage sont réglés en fonction du retour à la ligne de base et le temps de prélèvement jusqu'à obtention d'un signal d'analyse optimal et constant. Les tubes de pompe doivent être tendus et ne pas serpenter sur le plateau.

Un *manifold* est un assemblage dédié de tubes, de bobines, de connecteurs divers destinés à permettre l'analyse d'un élément ou composé donné. Les *manifolds* sont montés sur des plateaux ou cassettes spéciales.

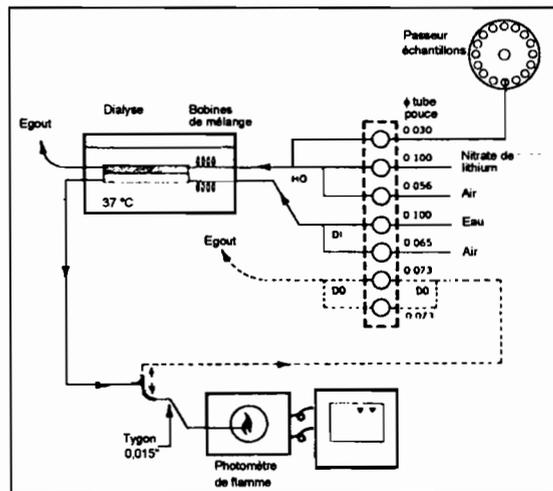


Fig. 10. — Exemple de *manifold* à flux continu segmenté. Détermination de K^+ et Na^+ avec dialyse.

Certaines opérations de filtration, ou séparation de phases, peuvent se faire par dialyse, ce procédé induisant une dilution. Dans le cas de circuits comportant une dialyse, les réactifs côté dialyse et contre-dialyse doivent circuler à la même vitesse et dans le même sens (Fig. 10).

Les vitesses de réactions sont accélérées par chauffage.

L'observation de la forme du signal donne des indications sur le bon déroulement des réactions, influencé par la dispersion de l'échantillon, le mélange et la stabilité des flux (Fig. 11).

La lecture de la hauteur d'un pic sur la courbe de la gamme d'étalonnage, permet de convertir le signal en concentration (Cf. chapitre 2.11).

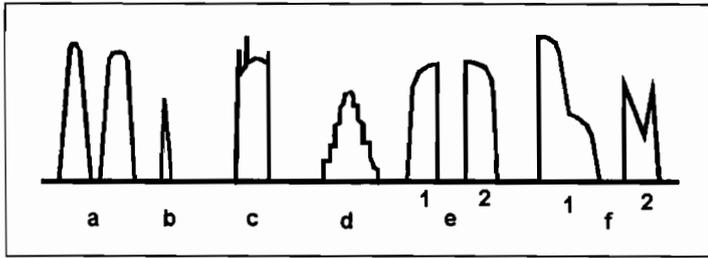


Fig. 11. — Signaux de mesure normaux et déformés :

- a = pics bien formés,
- b = pompage insuffisant,
- c = artefacts, précipités...,
- d = liquide turbide,
- e = dialyse : 1 = flux de contre-dialyse plus rapide que le flux de dialyse,
2 = flux de contre-dialyse moins rapide que le flux de dialyse,
- f = contamination entre 2 échantillons (1) ou artefact de pompage (2).

2.2.4.2. Montages particuliers

Montage par déplacement

On peut l'utiliser dans le cas de dosages faisant appel à des réactifs attaquant les tubes de pompe. Un liquide non miscible à débit contrôlé est envoyé sur le liquide-réactif non pompable dont un volume identique est déplacé (Fig. 12a).

Segmentation sous pression

L'injection d'air sous pression peut être utile pour obtenir un bullage plus régulier, particulièrement si on opère avec une bobine de délai au bain-marie. L'air est prélevé par un tube de volume V (mL mn^{-1}). Il est envoyé dans un deuxième tube de pompe de débit inférieur de $2/3 V$ environ (Fig. 12b). Il est donc comprimé avant son injection dans le cactus au niveau du liquide à segmenter.

Prélèvement différentiel

Ce système permet d'éviter des micro-tubes en jouant sur les différences de débit de tubes moyens (Fig. 12c). Il peut être utilisé pour des prélèvements *in vivo* avec stabilisation immédiate de l'échantillon par un réactif.

Extraction par solvant

Le barbotage d'un système binaire eau-solvant est effectué dans des bobines remplies de billes de verre (Fig. 8c), placées verticalement (Fig. 12d).

L'arrivée du mélange se fait par le bas. Le mélange est très efficace, mais la contamination importante ne permet qu'une faible cadence. Le liquide passe sur un séparateur. On dose alors soit la phase légère, soit la phase lourde (ou les deux).

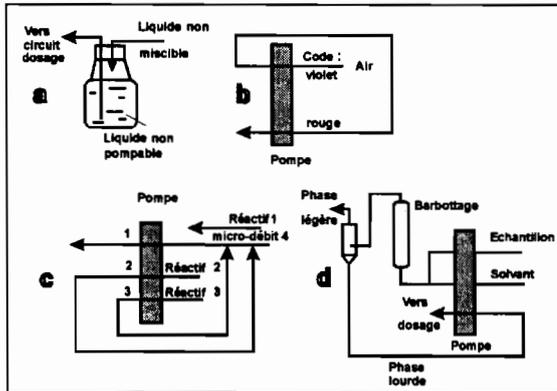


Fig. 12. — Montages spéciaux :

- a = par déplacement de liquides non miscibles (flacon de capacité suffisante pour une journée de travail),
 b = segmentation sous pression,
 c = système de prélèvement différentiel :
 débit 1 = 2 + 3 + 4,
 si 1 = tube rouge 0,80 mL
 2 = tube noir 0,32 mL
 3 = tube noir 0,32 mL
 alors 4 = 0,16 mL
 d = extraction par solvant.

2.2.5. Bain-marie

Il permet d'accélérer les réactions qui se développent plus vite au-dessus d'une température donnée et plus régulièrement dans un milieu thermostaté entre 37 et 95 °C. Il contient deux bobines de délai en verre de 2 mm de diamètre intérieur, disposées verticalement dans un agent caloporteur présentant une température d'ébullition élevée, une faible tension de vapeur, un bas point de solidification, une capacité thermique et une conductivité élevées, une viscosité moyenne, une bonne stabilité thermique et une grande résistance à l'oxydation.

2.2.6. Dialyseurs

Ils permettent de séparer les ions ou les petites molécules organiques, des espèces macromoléculaires (Fig. 13). Ils sont généralement formés de deux blocs plans de *lucite* (plastique acrylique) creusés en spirale double et séparés par une membrane en acétate de cellulose. La longueur du circuit du dialyseur circulaire est d'environ deux mètres.

Le flux de dialyse doit être d'environ 4 mL mn⁻¹ et le bullage de 30 % environ. L'échantillon est envoyé dans le sillon supérieur, le flux de contre-dialyse de composition analogue est envoyé dans le sillon inférieur. Les vitesses de défilement doivent être de même sens et identiques. Les substances à doser passent au travers de la membrane et atteignent une concentration proportionnelle (coefficient de dialyse) à celle d'origine (Cf. chapitre 1.7); le coefficient de dialyse dépend de la porosité de la membrane, de la température, de la

viscosité, de la taille moléculaire des produits à dialyser, de la longueur du circuit et de la vitesse (temps de résidence)...

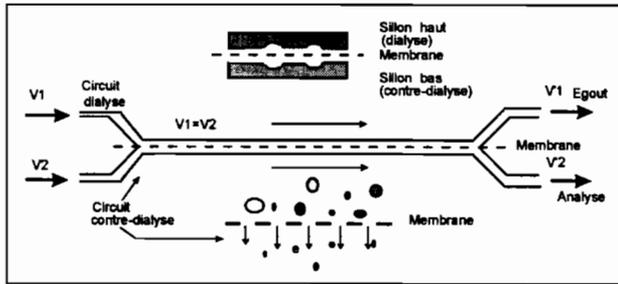


Fig. 13. — Schéma de principe d'un dialyseur à flux continu.

Il faut avoir des longueurs de tube équilibrées entre sortie des pompes et entrées dans le dialyseur. La tension de la membrane de dialyse évite le bris des bulles et limite l'accumulation de produits non solubles.

Des micro-dialyseurs rectangulaires en *lucite*, de 7,5 à 60 cm de longueur, sont disponibles et peuvent être montés directement dans les cassettes analytiques.

2.3. Mesures

2.3.1. Colorimètres à circulation

Ils sont montés sur la plupart des chaînes (Fig. 14a) et fonctionnent suivant le principe de la loi de Beer-Lambert (Cf. chapitre 2.2.).

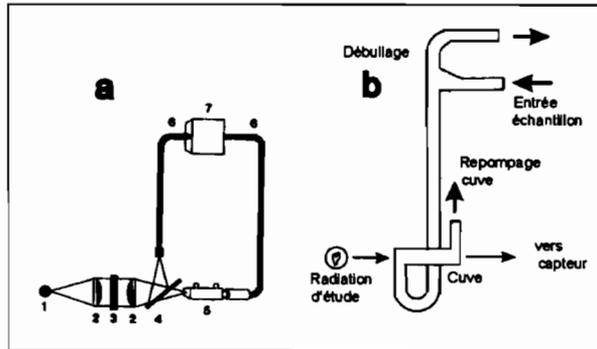


Fig. 14. — Colorimètre à circulation :

a = schéma optique

- 1 = lampe au tungstène,
- 2 = lentilles,
- 3 = filtre,
- 4 = partage du faisceau lumineux,
- 5 = cellule de mesure,
- 6 = fibres optiques,
- 7 = photo détecteur.

b = cuve de mesure spectrophotométrique.

Le repompage à travers les cuves de colorimètre doit se faire à un débit juste inférieur à celui du liquide arrivant dans la branche horizontale basse du « T » débulleur C₅ (Fig. 7). Il ne doit pas rentrer d'air dans la cuve (Fig. 14b), ce qui entraînerait des artefacts rendant le dosage impossible. Le volume des cuves à circulation de 15 mm est d'environ 0,1 mL. Les cuves peuvent avoir une longueur jusqu'à 50 mm pour une meilleure sensibilité.

Les phototubes ont remplacé les cellules photoélectriques et on trouve des transmissions par fibre optique de quartz permettant 5 à 8 déterminations en parallèle.

Les déterminations turbidimétriques sont possibles en utilisant des stabilisateurs de suspension (alcool polyvinylique). Le spectromètre UV-VIS Technicon à cuves de quartz appariées (15 mm 45 μ l; 50 mm 157 μ l) permet de couvrir le domaine spectral entre 200 et 900 nm.

2.3.2. Photomètres de flamme

Une gamme d'appareils est disponible, essentiellement pour doser le sodium (filtre à 589 nm), le potassium (768 nm) et lithium (étalon interne, 670 nm). La figure 10 montre un manifold pour le dosage simultané du sodium et du potassium avec dialyse.

Le brûleur (Fig. 15a) propane-oxygène (2 800 °C) est alimenté par un tube orange-jaune pour limiter la contamination après débullage à côté de l'appareil par un tube de connexion C₃ (Fig. 7). Le débit moyen susceptible d'être aspiré est de 0,80 mL mn⁻¹. Selon la concentration et la viscosité on pourra abaisser le débit à 0,60 mL mn⁻¹ pour éviter les dépôts sur les parois du miroir d'intégration interne et les dépôts éventuels à la base de la buse d'injection du tube capillaire central du brûleur.

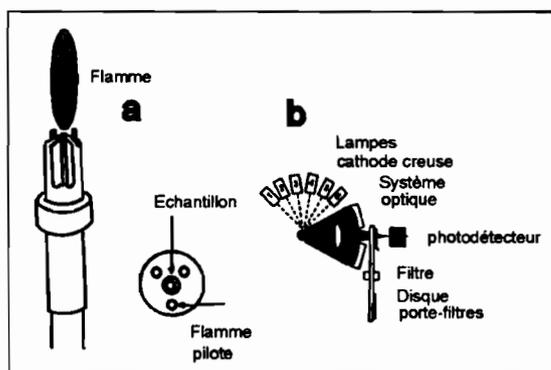


Fig. 15. — Photomètres de flamme pour auto analyseurs :
 a = brûleur MARK IV,
 b = appareillage de fluorescence AFS6.

Le système d'analyse AFS 6, par spectroscopie de fluorescence atomique permet l'analyse simultanée de 6 éléments avec 6 sources lumineuses et un système de filtre tournant pour sélectionner la radiation de fluorescence de chaque élément (Fig. 15b).

2.3.3. Ionomètres

Le *STAT-ION* a été conçu pour doser simultanément quatre éléments par ionométrie (Cf. chapitre 2.5) de type ISE pour Na^+ , K^+ , Ca^{++} , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NH_4^+ ... dans les extraits de sol et de plantes. L'*AUTOANALYSER II ISE* permet deux déterminations simultanées, en général pH et NH_4^+ , à la cadence de 30 échantillons par heure. La chambre de mesure est thermostatée.

2.3.4. Fluorimètre - néphélomètre

Ces matériels (Cf. chapitre 2.2) sont utilisés essentiellement pour le dosage de SO_4^{--} et de produits organiques dans les extraits de sols et de plantes. Ils sont constitués par un système à double faisceau avec des filtres interférentiels à bande étroite et une cuve à flux continu.

Une lampe ultraviolet permet l'excitation des échantillons. La présence de composés fluorescents interférants doit être contrôlée. Il faut éliminer les plastiques et caoutchoucs qui contiennent des composés fluorescents, le borosilicate avec certains solvants... et protéger les échantillons de la lumière solaire. La température doit être contrôlée et tous les réactifs doivent être à la même température avant dosage.

2.4. Acquisition des données

Les enregistreurs Technicon USA et les Bristols Dynamaster (Technicon Europe - Dublin) sont rustiques et simples. Le circuit du potentiomètre est étalonné automatiquement. Des expenseurs d'échelle ($\times 2$, $\times 4$, $\times 10$) permettent de donner une courbe lisible et précise lorsque le signal est trop faible pour permettre une bonne lecture manuelle.

Un système *TECHNILOGGER* permettant de traduire les résultats sous forme de tableau et de diagramme a été disponible dès 1965. Le développement a été poursuivi par la suite (*TRAACS*), avec l'introduction d'un ordinateur pour gérer les appareils et calculer directement les résultats.

On trouvera en bibliographie les références générales publiées par Technicon (9000 références générales de 1957 à 1978) et limitées aux sols, eaux et environnement dans Gauthierou *et al.* (1978) (340 références).

3. Analyse automatisée à flux continu non segmenté

3.1. Principe

Ruzicka-Hansen (1974-1975) et Stewart *et al.* (1976), reprenant l'idée des auto analyseurs à flux continu, ont pensé qu'il serait avantageux de supprimer la segmentation par l'air et d'injecter directement l'échantillon à doser dans un courant vecteur contenant les réactifs ou diluants. Le procédé a été dénommé *FIA* (*Flow Injection Analysis*).

Dans l'analyse à flux continu segmenté (Cf. 2 ci-dessus), le bullage assure le nettoyage des parois des circuits d'analyse pour limiter la contamination et minimiser les pertes avant capteur; il génère un flux turbulent favorisant les mélanges de réactifs. Le diamètre interne des tubes est en général de 1,0 - 1,6

et 2,0 mm pour les circuits de transfert et les temps d'analyse sont de l'ordre de 60 échantillons à l'heure.

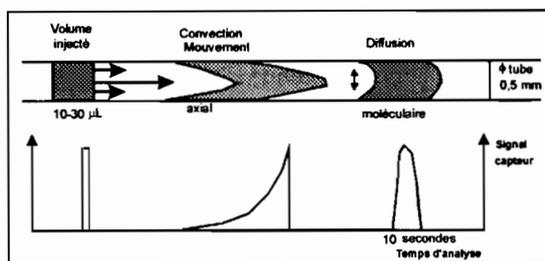


Fig. 16. — Schématisation de l'influence de la vitesse du flux et du temps (viscosité - coefficient de diffusion) sur le signal mesuré.

En supprimant le bullage, il faut mettre en œuvre des volumes très réduits grâce à des valves d'injection, des microcircuits en tube Téflon hydrophobe, qui réduisent la contamination et les volumes morts, utiliser des temps de réponse rapide, stabiliser les circuits entrée-sortie en dessous d'une minute et donc accélérer fortement le débit analytique (90 à 300 échantillons par heure). En FIA, la courbe de réponse n'a jamais l'allure d'un plateau stable, mais celle de pics aigus (Fig. 16). Les temps de réaction étant très courts et les volumes très faibles, l'automatisation est délicate à réaliser, mais incontournable pour assurer une reproductibilité et une représentativité de l'échantillon au niveau des capteurs. Le contrôle des interfaces est assuré par microprocesseur. La section des tubes est de l'ordre de 0,2 à 1,0 mm. La consommation en réactifs est faible et le volume d'échantillon nécessaire peut être de 10 à 100 μL seulement. Échantillons et réactifs sont injectés dans deux liquides vecteurs séparés qui font office de diluants. Les deux flux liquides sont mélangés et passent dans une bobine qui permet une meilleure réaction et homogénéisation du milieu avant envoi dans un capteur. Le lavage est effectué par le courant de liquides vecteurs. Un nouvel échantillon peut être alors introduit, ce court intervalle étant suffisant pour rétablir la ligne de base.

La FIA traite des réactions complexes et atteint de très basses limites de détection. Les circuits permettent d'intégrer la dialyse, d'effectuer des distillations, des diffusions de gaz, des extractions par solvants, des dilutions, des réactions à température contrôlée...

Les capteurs-détecteurs sont nombreux : spectrométrie UV-VIS, AAS, ICP-AES, ICP-MS, FT-IR, CLHP¹, chromatographie gazeuse, électrodes sélectives... et sont cités dans les nombreuses bibliographies (Cf. relevés bibliographiques TECATOR. en référence). L'aspect fondamental de la FIA a été très étudié et parmi les publications les plus marquantes, on peut citer : Ruzicka et Hansen, 1974, 1975; Ruzicka *et al.* 1977a, 1977b; Ruzicka *et al.*, 1990; Stewart *et al.*, 1976; Betteridge, 1978; Poppe, 1980; Vanderslice *et al.*, 1981; Betteridge *et al.*, 1984; Nord et Karlberg, 1984; Hansen, 1986; Tyson, 1987;

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

Valcarcel *et al.*, 1987; Brooks *et al.*, 1988; Burguera, 1989; Clark *et al.*, 1989; Fan et Fang, 1990; Alves *et al.*, 1993.

3.2. Théorie et éléments des chaînes analytiques

Une chaîne courante FIA peut comprendre (Fig. 17) :

- un passeur d'échantillons à plateau interchangeable (40-100 échantillons de 2 à 8,5 mL);
- une pompe péristaltique (ou seringue, ou pompe à piston..., les systèmes de pompes seront adaptés à l'analyse, à piston pour CLHP par exemple);
- un analyseur qui réalise les mélanges (valves injection suivant des *chimi-folds* spécifiques);
- un détecteur qui mesure l'absorbance des produits à doser entre 400 et 700 nm (et 880 nm);
- un contrôleur qui pilote les matériels grâce à un microprocesseur, effectue les calculs et présente les résultats (affichage digital, imprimante graphique intégrée), et éventuellement un ordinateur avec un logiciel qui permet les calibrations, l'affichage de pics en temps réel sur écran, l'intégration, les calculs en unités de concentration choisies, l'impression et le stockage des résultats sur disquette.

Ce matériel permet de contrôler la dispersion de l'échantillon après injection dans le système, la vitesse des flux et les temps de développement de réaction avant capteur.

Les valves d'injection doivent dispenser des volumes très précis, à intervalles de temps rigoureusement identiques. Quand l'échantillon est injecté, il forme un segment dans le flux de transfert (Fig. 16) qui se déforme sous l'influence des parois des tubes étroits et de la vitesse du flux, des frottements non négligeables, de la viscosité s'exerçant sur les parois, perturbant l'écoulement du fluide incompressible (lois de Bernoulli). Les phénomènes de convection, puis de diffusion moléculaire, modifient la forme du segment et sa concentration jusqu'au détecteur (Betteridge, 1978).

Les turbulences lors de l'injection peuvent provoquer des perturbations aléatoires au niveau de l'équilibre mesuré par les détecteurs.

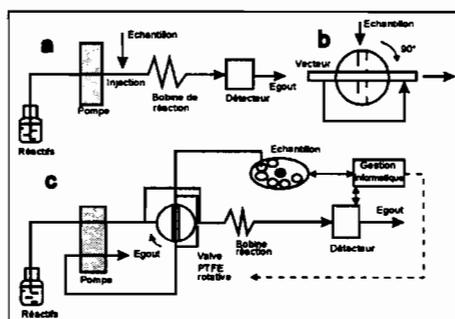


Fig. 17. — Exemple d'analyseur automatique système FIA (Riley *et al.*, 1984) :

a = principe de la Flow Injection Analysis (FIA),

b = valve rotative en P.T.F.E.,

c = montage FIA (by-pass quand la valve est en position de remplissage).

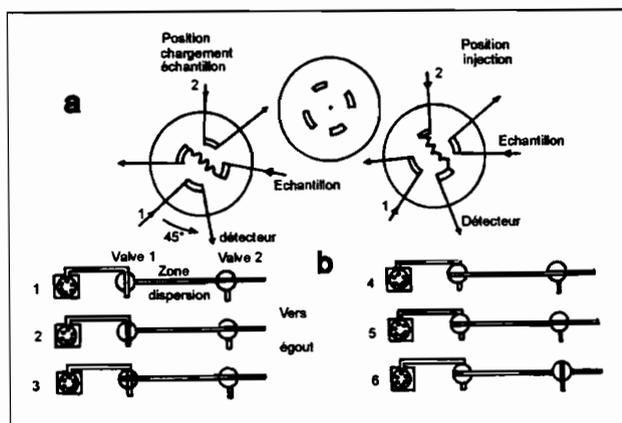


Fig. 18. — Deux systèmes d'injection FIA :
 a = vanne TECATOR (flux constant linéaire),
 b = système Lachat *quick chem* :
 1 = aspiration échantillon, 2 = chargement de la valve d'injection 1,
 3 = Injection de l'échantillon, 4 = dispersion de l'échantillon, 5 = chargement
 valve 2, 6 = injection de la portion de zone dispersée.

Ruzicka *et al.* (1977) ont proposé un « facteur de dilution D » défini comme le rapport des concentrations avant et après le processus de dispersion des éléments dans le flux ; il correspond au maximum de la courbe de dispersion. On l'a aussi appelé « nombre ou coefficient de dispersion, valeur de dispersion, rapport de dilution » et étendu les notions de « dispersion standard, dispersion totale, dispersion segment, dispersion phase séparée, etc. » qui s'appliquent à des extractions liquide-liquide.

Les montages doivent tendre vers un volume mort = 0 en dehors des éléments indispensables (boucles et connections). Le volume d'injection permet d'introduire un volume réduit qui n'interfère que faiblement avec le flux global.

Le système de boucle (Fig. 18a) permet d'injecter des volumes reproductibles et faciles à sélectionner. Les boucles peuvent avoir le même volume, ou des volumes différents. L'unité de base idéale FIA serait un module compact incorporant valve d'injection, *manifold* de réaction et détecteur.

En général, le flux de transfert est propulsé de manière constante, mais on a tenté de modifier la technique par l'utilisation de pompes à flux sinusoïdal, qui suppriment les pompes péristaltiques avec un certain nombre d'avantages, mais pour corollaire, une vitesse d'exécution moindre (Ruzicka *et al.*, 1990).

La dissolution de produits solides (végétaux, sols...) a été réalisée au moyen de micro-cuves à ultrasons et de filtres adaptés (Lazaro *et al.*, 1991).

Le module d'injection (Fig. 18b) permet d'introduire une aliquote dans un flux continu non segmenté de façon reproductible. Deux valves rotatives dirigées par un seul moteur à grande vitesse angulaire et à couple de rotation élevé, boucle à volume fixe et stop électronique, permettent d'aligner le flux d'analyse et le flux échantillon et *vice versa*. Remplissage et vidange des boucles facilitent respectivement l'échantillonnage et l'injection.

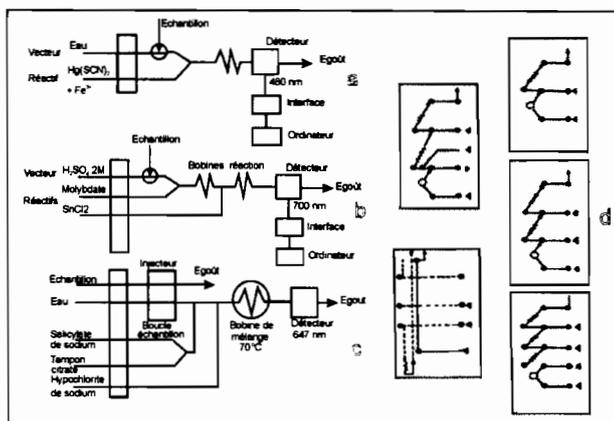


Fig. 19. — Trois exemples de *chemifolds* FIA :
 a = dosages des chlorures,
 b = dosage des phosphates (Fan-Fang, 1990),
 c = dosage NH_4^+ dans les extraits KCl (Alves *et al.*, 1993),
 d = configurations standards *Chemifold*.

La figure 19 présente trois exemples de *chemifolds* FIA construits avec les 5 configurations standards de mélange de réactifs.

4. Robotique au laboratoire

4.1. Introduction

Si les objectifs de la robotique sont bien définis dans l'industrie : accroître la productivité et la qualité en diminuant les coûts (avec des conséquences sur les facteurs économiques et sociaux), les motivations sont par contre, pour un laboratoire, différemment ciblées. Les facteurs du choix seront axés :

- sur une amélioration de la qualité globale des résultats (fiabilité, répétabilité, précision, validation des résultats, élimination des facteurs aléatoires, chimométrie, assurance qualité...);
- sur un transfert de tâches fastidieuses répétitives qui entraînent un abaissement du seuil d'attention des chimistes. Il est possible de dégager des créneaux « temps » pour la formation continue;
- sur la sécurité des manipulations télé-opérées dans un milieu « hostile » (produits dangereux, explosifs, toxiques, radioactifs, biologiques, etc., ou niveau sonore élevé, odeurs...);
- sur la possibilité de suivre, en temps réel, des processus dynamiques de longues durées sans intervention.

Un robot travaille en général moins vite qu'un bon chimiste, mais il peut pendant plusieurs jours, avec une très grande régularité, travailler en continu ou réaliser des analyses sur sites.

Une réflexion sur les concepts analytiques et les systèmes informatiques associés permettra de moderniser et valoriser les processus analytiques existants grâce à une approche chimométrique. Les techniques manuelles, dont la

validité est bien établie et dont la séquence gestuelle peut être reproduite, serviront de base à la mise en place des systèmes robotisés.

La réalisation d'ateliers flexibles (c'est à dire n'utilisant pas un ensemble d'appareillages à finalité unique, mais modifiable pour réaliser d'autres modes opératoires) devient une nécessité incontournable si la complexité et le volume des analyses sont suffisants, particulièrement lorsqu'il s'agit de gérer des programmes nécessitant des déterminations répétitives.

La robotisation apparaît, sur les plans mécaniques et électroniques, plus ou moins complexe, l'informatique étant toujours l'âme des systèmes (pilotage des diverses fonctions, liaisons appareils-capteurs, transfert interactif des données, exploitation des signaux...).

La programmation et l'efficacité des langages de la robotique ainsi que le niveau de mémoire des appareils commerciaux sont très variables. Certains robots sont construits autour d'un bras central, d'autres mettent en œuvre une translation latérale permettant d'utiliser plusieurs postes périphériques avec un diagramme des flux (*flow-chart*) adapté. La vitesse d'exécution et la précision des mouvements X, Y, Z, la puissance mécanique des pressions verticales et latérales, la diversité des outillages spécifiques, rendent les systèmes plus ou moins performants.

La robotisation se démarque de l'automatisation par sa flexibilité, chaque poste permettant un enchaînement modulable de fonctions pour suppléer aux interventions manuelles (tableau 2), alors que les appareils dédiés, gérés par des microprocesseurs, sont beaucoup plus rapides, mais ne peuvent prendre en compte que des opérations spécifiques ponctuelles. Ces unités spécifiques peuvent être intégrées à la chaîne robotique grâce à un interfaçage adéquat. Il est ainsi possible de trouver un dénominateur commun entre le débit élevé d'un système analytique et une préparation plus lente d'échantillons.

Une des contraintes des méthodes mettant en œuvre des appareils d'automatisation ou de robotique est la standardisation rigoureuse des éléments de manutention (tubes, flacons, type de fermeture, forme, stabilité dimensionnelle et volumique). L'épaisseur des conteneurs doit être régulière et suffisamment faible pour permettre des tests de contrôle (présence de précipités avec sensors à photodiodes par exemple), avec pourtant une résistance mécanique permettant de résister à la pression des doigts robotisés (pression conditionnée par le poids de l'ensemble tube + échantillon + réactif).

Une autre contrainte est l'utilisation fréquente de l'ensemble robotique, une inutilisation prolongée avec déconnexion du secteur pouvant perturber la programmation et l'électronique avec les risques qu'entraînent des mouvements incontrôlés dans de tels systèmes.

Lorsque les conditions pour l'automatisation ou la robotisation sont réunies, le passage des méthodes manuelles aux méthodes automatisées n'est pas instantané. La simple copie des tâches manuelles n'est pas toujours possible ou souhaitable.

En effet, avec les méthodes manuelles répétitives, on est amené à privilégier l'analyse par lots en réalisant des étapes de mise en solution, filtration, pipetage, avant le dosage proprement dit. Ces étapes demandent des surfaces de travail importantes pour disposer les séries. Avec la robotique, le fonctionnement peut être conçu sous deux angles :

– analyse sérielle, chaque échantillon entrant dans le circuit analytique au fur et à mesure de la préparation, afin de limiter la dégradation, l'évaporation, les néoformations éventuelles, etc. On évite les stockages et les reprises (gain de place et de vitesse);

– analyse par lot, plusieurs échantillons sont traités simultanément si certains délais ne permettent pas d'adapter les échantillons au cycle prévu (minéralisation micro-onde, développement d'une réaction...), la vitesse globale étant conditionnée par la vitesse de l'étape limitante.

Il faudra, pour opérer des choix, tenir compte :

– des changements d'outil robotique dans la séquence, coûteux en temps (par exemple, on choisira une main double pipette-doigts de serrage si l'on doit ajouter un réactif, puis agiter le tube immédiatement après);

– de l'environnement spatial des instruments, chaque déplacement du bras entre deux points définis pouvant donner lieu à des trajectoires aléatoires. Il est donc nécessaire de fixer des points intermédiaires de contrôle (ce qui ralentit fortement le processus, particulièrement si l'ordinateur effectue le pilotage trop lentement) et de suivre les indications des sensors de proximité (sonar, faisceau IR) qui permettent d'éviter le heurt d'obstacles éventuels.

Cette cartographie (X-Y) des opérations doit être liée de façon cohérente aux contraintes temporelles (T) et spatiales (Z) en limitant l'ampleur des déplacements.

La première étape consiste en une analyse fine des conditions opératoires et à les traduire du langage naturel, en opérations unitaires suivant une syntaxe définie.

Pour cela, il faut avoir une connaissance approfondie des processus chimiques mis en jeu (tableau 3), des contraintes réactionnelles, de la stabilité des réactions, des bases de références, afin de planifier les actions, effectuer le suivi d'exécution et gérer les différents intervenants du système.

Les actions concernant les conditions expérimentales se référeront aux réactifs et standards (concentration, volume, pH, indicateurs...), aux types d'appareillages (longueurs d'onde, méthodes de détection...), à la technique de détermination du résultat analytique (hauteur de pic, surface...), aux interférences (agents de masquage, supprimeur...).

La commande des instruments comprend l'envoi de paramètres, mais aussi la réception des résultats et des informations venant des matériels pour faire intervenir éventuellement des correctifs analytiques. On peut ensuite enchaîner les étapes élémentaires.

La programmation détaillée du robot, même pour effectuer un simple dosage de titration, peut demander, suivant les langages d'interface, plusieurs dizaines de pas de programme, ce qui nécessite la présence de spécialistes et a amené les constructeurs à livrer des appareils comprenant des sections pré-conformées disposant de logiciels spécifiques qui simplifient la programmation définitive. On a fait appel à l'intelligence artificielle (systèmes Expert) pour rationaliser l'architecture globale (interprétation, données et enchaînement des étapes, résolution problèmes...). Les systèmes Expert permettent le développement de protocoles assurance-qualité exigés dans le cadre de procédures BPL (Bonnes Pratiques de Laboratoire) et de les automatiser en veillant à ce que toutes les données analytiques, non conformes aux spécifications,

soient détectées. Ces logiciels sont maintenant courants en *ICP/AES*¹ et *ICP-MS* pour évaluer les données de base en s'appuyant sur les limites d'acceptabilité définies par les utilisateurs et les BPL (QC EXPERT Perkin-Elmer...);

Tableau 2. Opérations analytiques réalisables en robotique avec enchaînement en séquence

– Identification Échantillons	– « code barre »
– Broyage (Homogénéisation)	
– Pesées	– balances à sortie binaire RS 232 C – balances proportionnantes à dispensateur de volume – balance avec humidimètre...
– Manipulations solides	– débouchage flacon-transferts – pesées individuelles
– Manipulations liquides	– mesures de volume (aliquote, dilutions) mélanges – agitation Vortex, barbotage,... – dispenseurs de volume – pompe proportionnante – burettes à piston, seringues... – transferts volumés...
– Manipulations sous atmosphère contrôlée	– inerte – oxydante – réductrice – pression – vide – manipulations à l'abri de la lumière, sous U.V. etc.
– Mises en solution minéralisations	– voie sèche (fusion) – voie humide – micro-ondes – calcinateur oxygène – basse température (L.T.A.) – solvation – concentration
– Mesures sur capteurs divers	– potentiométrie, pH, ionométrie – conductivité – spectrocolorimétrie, AAS, ICP, etc.
– Séparations de diverses phases	– filtration – par solvants – chromatographie – centrifugation – distillation – électrophorèse – fluide supercritique

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

ils peuvent modifier automatiquement les conditions analytiques afin de rétablir la qualité des données. De petits systèmes Expert peuvent s'appliquer aussi à la robotique et au pilotage des matériels, à la chimie des réactions, la sélection des raies en absorption atomique et l'interprétation des spectres...

Tableau 3. Exemple de méthodes d'analyses de sols susceptibles d'être réalisées avec une station robotique flexible avec un logiciel multi-programmes par simple commutation de réactifs, de temps de prélèvements et de capteurs

Analyse	Opération	Capteurs	
Fer libre DEB	pesée-extraction	colorimétrie Fe ou AA	
Fer libre TAMM	pesée-extraction	colorimétrie Fe ou AA	autres
Extraction Mehra-Jackson	pesée-extraction	colorimétrie Fe ou AA	éléments
Extraction tetraborate	pesée-extraction	colorimétrie Fe ou AA	par AA
Rétention P	pesée-extraction	colorimétrie P	
Cations échangeables	pesée-extraction	AA, émission flamme	ou ICP*
CEC	pesée-extraction	AA	
pH eau	pesée-extraction	pH-métrie	
pH KCl	pesée-extraction	pH-métrie	
pH CaCl ₂	pesée-extraction	pH-métrie	
pH NaF	pesée-extraction	pH-métrie	
Conductivité	pesée-extraction	Conductimétrie	
P ₂ O ₅ extractible	pesée-extraction	Colorimétrie	
Truog	pesée-extraction	Colorimétrie	
Ayres		Colorimétrie	
OLSEN		Colorimétrie	
Extraits liquides sels solubles	Volume	AA,	
Azote Total	pesée + minéralisation	colorimétrie-titrimétrie	
P Total	pesée + minéralisation	colorimétrie	
C Total	pesée-extraction	colorimétrie	

Un système bien conçu pourra prendre des décisions en cours d'analyse en contrôlant les résultats, en leur assignant des fourchettes de crédibilité. La rétroaction, entre étapes programmées (signal détecteur et résultats par exemple), peut engendrer des opérations optionnelles et modifier la procédure : reprise d'un échantillon trop concentré dépassant les normes et dilution ou concentration si le signal est non significatif, détermination de résultats « douteux » après calcul de rapports significatifs, etc.

La programmation et la conception des logiciels, adaptées aux systèmes robotique pourront être détaillées en se référant à Eckert *et* Isenhour (1991), Schlieper *et* Isenhour (1988), Verillon *et al.* (1988) et les relations avec la chimométrie et la statistique à Sharaf *et al.* (1986), Deming (1984).

Lorsque l'on change de système, la justesse et la reproductibilité par voie manuelle et par procédure robotisée doivent être vérifiées. Toutes les opérations robotique peuvent être interfacées avec des systèmes de gestion du type LIMS (Perkin-Elmer-Nelson) ou EASY LIMS (Beckman-Harley System), etc.

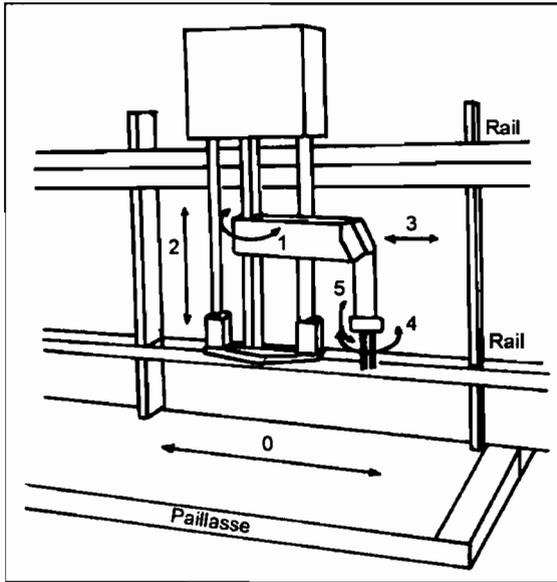


Fig. 20. — Bras robotique à déplacement axial Anatech ab-Itech « Lab Robot » :

- (0) déplacement axial linéaire 6 mètres et plus
 - (1) rotation bras : 190°
 - (2) déplacement vertical 500 mm
 - (3) déplacement horizontal bras
 - (4) rotation pince $\pm 90^\circ$
 - (5) rotation extrémité bras : 90°
- force levage : bras de force 0-10 kg
bras de précision ± 500 g
- Modules : contrôleur compatible IBM et langage robotique ARC
main avec pipette centrifugeuse
portoirs mélangeur Vortex
station pipettage agitateur
distributeur solvant balance
station rinçage interface instrument
station évaporation station ouverture/fermeture
station filtration sur membrane
lecture code-barres
- Applications : test dissolution
préparation solutions...

4.2. Bras robotique

Les bras robotiques destinés à reproduire des séquences manuelles sont souvent bâtis sous une forme anthropomorphique comprenant une épaule, un coude, un poignet. Des mouvements complexes sont réalisables par rotation, élongation latérale, déplacements verticaux, selon un nombre d'axes généralement limités dans les modèles de laboratoire à 5 ou 6, exceptionnellement 8, la multiplication des axes engendrant une plus grande complexité informatique. Les temps de cycles, les déplacements dans l'espace, sont gérés par l'ordinateur central.

4.2.1. Bras robotique à déplacement axial

Les robots à déplacement axial tels que ANATECH «Lab Robot» (Fig. 20) se déplacent sur un rail vers les capteurs installés sur des paillasse classiques. Ils permettent une bonne adaptation à la géométrie d'un laboratoire et éventuellement d'envisager des systèmes à robots doubles interactifs avec des satellites de mesures encombrants, plus nombreux que dans le système rotatif. Ces ensembles sont coûteux et leur programmation n'est pas accessible à des non-spécialistes. Cependant, la flexibilité apportée par ce système peut être une solution lorsque des capteurs doivent être utilisés indépendamment. Le bras robotique avec ses satellites standards peut alors se déplacer vers tel ou tel poste de travail.

- le bras « PRI-2000 ROBOT » de Précision Robots Inc. est basé sur le même principe, avec un système à 5 axes utilisable en salle blanche. Le rail est disposé en avant de la paillasse. La force de levage est de 6,8 kg, la précision de ± 1 mm;

- le bras « ISRA » (*Intelligent System Roboter und Automatisierung*, 1989) de Systemtechnik (Allemagne) est un robot complexe à 8 axes se déplaçant sur un rail central au milieu d'une paillasse double portant les matériels;

- le bras « ORCA » (*Optimized Robot for Chemical Analysis*) Hewlett-Packard (1992) peut se déplacer sur des sections de rails de précision de un à deux mètres. Modèle à 6 axes; il peut servir des périphériques complexes et automatiser les opérations de préparation.

4.2.2. Bras robotique sur station circulaire

Les robots tournant autour d'un axe central explorent un espace cylindrique ou complexe, sous forme de station fixe comprenant des emplacements pré-définis pour les instruments installés et gérés par un contrôleur central. La gestion de ces ensembles est assistée par des logiciels spécifiques dont l'adaptation est assez simple. Les langages de commande sont accessibles aux personnels de laboratoire.

Bras robotique (Mitsubishi)-Perkin-Elmer « Masterlab »

Manipulateur programmable multifonctions à cinq axes avec unité de commande contrôlant les mouvements du bras (Fig. 21), pourvu de détecteurs optiques, ordinateur de surveillance pour l'ensemble des manipulations et la saisie des données, un système didactique de programmation, un logiciel PERL (*Perkin Elmer Robot Language*).

Modules annexes : balance, distributeur-diluteur, mélangeur, lecteur code-barre, système fermeture-ouverture...

Hauteur maxi : 696 mm

Portée avec main : 660 mm

Précision : $\pm 0,5$ mm

Force de levage : 1,2 kg

Contrôleur compatible IBM

Applications :

- chromatographie en phase gazeuse
- spectrophotométrie UV-VIS
- spectrophotométrie d'émission
- préparation échantillons
- analyse thermique

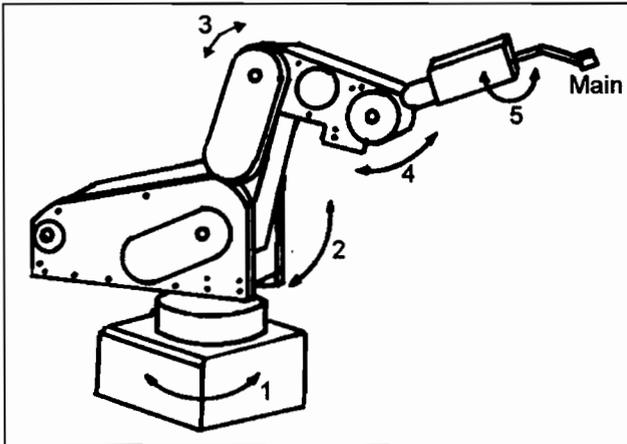


Fig. 21. — Exemple de bras robotique (MITSUBISHI (5 axes) Perkin-Elmer MASTERLAB) :

- (1) Rotation base 300°
- (2) Basculement épaule 130°
- (3) Basculement coude 90°
- (4) Basculement poignet $\pm 90^\circ$
- (5) Rotation poignet $\pm 180^\circ$

Bras robotique Microbot « Minimover-5 »

Portée avec main : 440 mm

Précision : $\pm 0,1$ mm

Force de levage : 240 g

Contrôleur avec APPLE II et logiciel Applesoft BASIC

Modules :

- pipette-seringue
- pH-mètre
- dilution, disperseur solvant
- balance électronique

Bras robotique ProLabo-Aid

Robo-aid V5 (5-6 axes)

rotation base 270°

basculement épaule 180°

basculement coude 270°

rotation poignet 180°

basculement poignet 180°

Modules :

portée avec main : 900 mm

précision : $\pm 0,2$ mm

force levage : 1 kg

contrôleur PC compatible logiciel Expert

rotation poignet 180°

- balances, porte-tube...
- four micro-onde

4.3 Le système ZYMARK¹

Il comprend des unités de préparation permettant de résoudre les problèmes d'automatisation à trois niveaux :

- des appareils d'automatisation, monofonctionnels, de coût abordable, relativement simples, permettant de réaliser une opération technique spécifique; ils travaillent indépendamment (ou peuvent éventuellement s'intégrer à des ensembles) : matériels *off-line* LABMATE;
- des appareils d'automatisation, standardisés pluri-fonctionnels, permettant de réaliser un ensemble de tâches enchaînées, par exemple un cycle dilution, filtration, injection-transfert sur capteur; ils peuvent effectuer en continu des transferts liquides à un ensemble : matériels *at-line* BENCHMATE;
- des ensembles robotiques pré-configurés permettant l'automatisation de procédures répétitives complexes, ou, avec une configuration flexible et programmable, pilotée par PC, intégrant à la demande les différents éléments nécessaires : robot *on line* ZYMATE.

La mise en œuvre des ensembles pré-configurés est assez simple, alors que la configuration flexible programmable, même assistée, demande un personnel formé à ces techniques.

Le niveau des investissements est très variable, passant d'une valeur Y pour le premier stade à une valeur Y × 10 (ou plus) pour le troisième stade, si on tient compte des coûts de mise au point.

Le coût global d'un ensemble robotique peut alors être équivalent à celui d'un appareil de mesure semi-lourd.

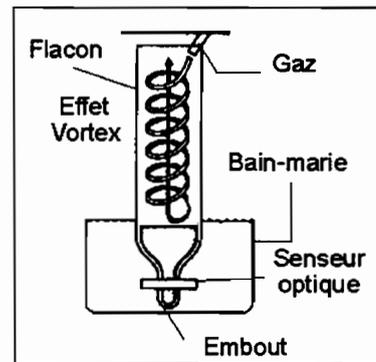


Fig. 22. — Évaporateurs type Turbovap.

(1) Les appareils Labmate mettent à la portée des laboratoires la réalisation répétitive de certaines opérations comme les évaporations (Fig. 22).

Les Labmates TURBOVAP permettent d'effectuer des évaporations d'échantillons par effet Vortex, sous pression de gaz neutre (azote), avec ou sans chauffage (90 °C). Ces appareils peuvent traiter de deux échantillons de 500 mL à 50 échantillons de 25 mL.

1. Voir adresses fabricants et distributeurs en annexe 6.

(2) *Les appareils d'automatisation* standardisés comprenant des ensembles variés (Fig. 23) :

– des stations de concentration pour la détermination des traces au moyen de cartouches solide-liquide et élution par solvant organique; il est possible de traiter simultanément trois à six échantillons de 200 à 1 000 mL; conditionnement, élution, rinçage et évaporation en ligne sont automatiques;

– des ensembles dédiés *BENCHMATE*, permettent la préparation d'échantillons et leur transfert sur des capteurs-analyseurs spécifiques : CLHP, GC, ICP, AAS¹... seul l'approvisionnement en échantillons et en consommables (réactifs, filtres...) est manuel.

Ces appareils sont prévus pour prendre place sur des paillasse de 60 cm de large. Les échantillons liquides sont filtrés, prélevés, mélangés (Vortex – étalon interne, ajouts dosés...) et transférés pour l'analyse grâce à un logiciel spécifique.

On peut opérer les filtrations sur membrane, les extractions sur cartouches, les injections pour la chromatographie, confirmer par pesée les transferts de liquides... Les opérations peuvent être effectuées en milieu thermostaté (portoirs avec conservation basse température...).

(3) *Les ensembles robotisés* peuvent être configurés pour simplifier la mise en œuvre grâce à une programmation standard afin de réaliser un ensemble de tâches répétitives, comme la titration, les digestions acides, les analyses de DBO/DCO¹, l'analyse des pesticides dans les sols, les tests de dissolution et le transfert sur des capteurs.

L'ensemble automatique (Fig. 23) d'analyse des sols (pesticides, herbicides, polyaromatiques...) permet d'extraire les échantillons par agitation Vortex et ultrasons, par solvants multiples, et d'effectuer des ajouts de standards. Après purification par centrifugation et/ou filtration, par passage sur cartouches, l'échantillon est mis en flacon avec sertissage. Chaque échantillon peut être identifié par code à barres. Le dosage est ensuite effectué sur l'appareillage approprié (CPG, Spectrométrie U.V.).

Le test de dissolution permet le remplissage, la vérification des conditions du milieu (température, pH), la pesée et l'introduction des échantillons, l'analyse aux temps déterminés par CLHP ou par spectroscopie avec choix des longueurs d'onde, l'établissement d'une courbe de vitesse de dissolution cumulée en fonction du temps. Le nettoyage de la cuve est automatique.

La digestion acide des échantillons est réalisée dans des milieux préservés de la corrosion. On utilise des béchers PTFE, la pesée des échantillons est automatique et on peut opérer par minéralisation par voie humide (HNO₃-HCl-HF) en milieu ouvert, avec cycle de chauffage programmé sur plaque ou bain-marie sec. L'échantillon, après dissolution, est transféré dans un appareil de mesure. La minéralisation peut être aussi réalisée en milieu ouvert ou en bombe fermée, en four micro-onde, ce qui accélère fortement la mise en solution des produits organiques...

Les ensembles robotisés flexibles *ZYMATE* (Fig. 24) sont d'une mise en œuvre plus complexes. Ils sont composés d'un nombre variable d'unités

1. Voir signification des abréviations en annexe 2.

mécaniques et électroniques mises en œuvre par un ordinateur central. Celui-ci intègre les séquences, contrôle les instruments, acquiert les résultats et en assure le traitement (calculs, enregistrements...).

Le logiciel de manipulation *EASYLAB* peut être complété par de petits systèmes Expert permettant de détecter des erreurs de manipulation, de reconnaître les outils et éléments de manutention, de déceler l'absence ou le bris de récipient, d'éviter les pesées dépassant la portée des balances, de vérifier la compatibilité des volumes récipient-réactifs ajoutés, repasser les échantillons douteux ou dépassant la calibration choisie, corriger les lignes de base, inclure des tests de contrôle qualité...

Le bras robotique *XP* de troisième génération est muni d'un dispositif de positionnement. Il tourne au centre d'une station circulaire modulaire de 25 postes *PY-section* avec 48 possibilités d'indexation. L'ancrage autour du bras robotique des appareils nécessaires à chaque étape de manipulation permet l'asservissement par le contrôleur central des logiciels de programmation des *PY-sections*. Le bras robotique, selon la programmation assignée, passe d'une station à l'autre. Il peut être équipé par :

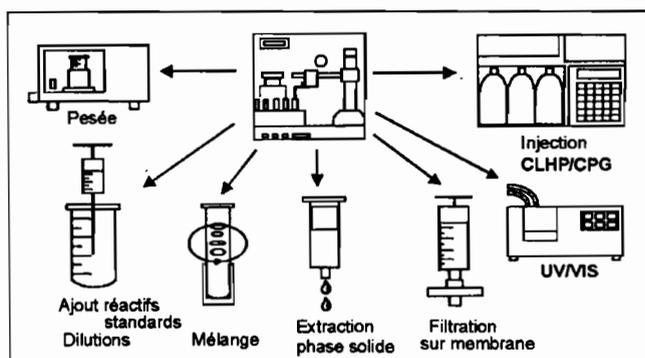


Fig. 23. — Exemple d'analyse automatisée système *BENCHMARKE*.

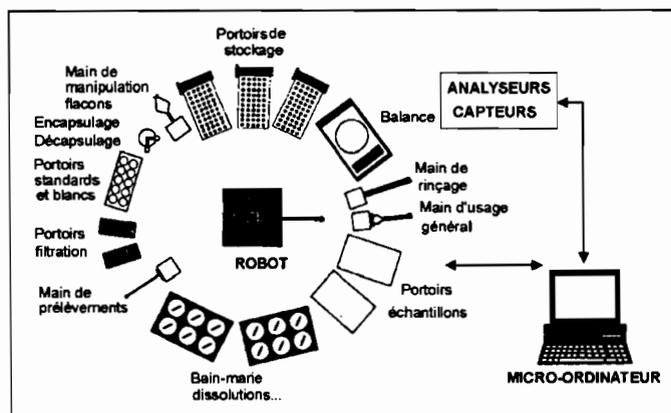


Fig. 24. — Exemple d'une station robotique *ZYMATE* autour d'un bras central.

- une main d'usage général permettant de saisir et porter les tubes et flacons; la force de serrage des doigts amovibles de formes diverses est contrôlée, programmée et munie d'un dispositif tactile;

- une main seringue pour dispenser des volumes de 10 μL , prélever des embouts de 200 μL , 1 mL et 5 mL à usage unique, des filtres et des aiguilles avec éjection automatique;

- une main double fonction; la rotation des doigts permet, soit de pipetter dans une position, soit d'utiliser des doigts de serrage par retournement de la tête pour le déplacement d'un tube qui suit immédiatement un pipettage;

- une main vibrante pour la manipulation des poudres, des solides pulvérulents; la vibration est réglable pour permettre des pesées, ainsi que l'inclinaison pour atteindre le poids prévu; la balance fournit en permanence les indications concernant la masse distribuée;

- une main IPS (*integrated product strategy*): ensemble main-robotique pré-programmé à architecture ouverte faisant appel à des macro-instructions; les paramètres d'utilisation sont stockés dans la mémoire;

- une main *ELISA* pour la distribution simultanée de huit échantillons sur les microplaques utilisées en biochimie et biologie;

- une main non équipée, pour montage d'accessoires spéciaux à la demande, permettant la réception de deux signaux analogiques indépendants.

La chaîne analytique peut comprendre :

- une station de gestion des échantillons à code à barres;

- une station de bouchage, sertissage, vissage, dévissage autonome économisant le temps du bras robotique;

- une station de pesée : balance avec contrôle interactif, pesée solide ou liquide, valeur pesée;

- une station de broyage pour homogénéisation des échantillons (*mixer*);

- une station de manipulation des liquides : addition volumes, aspiration, pompage, dilution, injection, transferts...

- une station de conditionnement permettant d'appliquer et de contrôler pendant un temps fixé :

- . la température (chauffage, réfrigération, thermostatisation...),

- . l'atmosphère (atmosphère contrôlée, gaz neutre...),

- . l'agitation (mélange, agitation Vortex...);

- une station de transfert vers des capteurs de mesure divers : pH, conductivité, absorption, fluorescence, AAS, ICP, etc.;

- une station de séparation de phase et de modifications chimiques : extraction-dissolution, partition, minéralisation (liquide-solide ou liquide-liquide), précipitation, filtration, centrifugation, distillation, électrophorèse.

5. Matériels particuliers

5.1. Généralités, appareillages divers

Le développement des microprocesseurs et de la micro-informatique a permis de concevoir des instruments automatisés plus faciles à manipuler, plus fiables, capables de fonctionner sans surveillance pendant de longues périodes, tout en conservant un rapport qualité/prix acceptable.

Certaines opérations de préparation d'échantillons de sols (Chapitre 1.3) restent cependant du domaine manuel en raison de la difficulté et du coût exorbitant d'une robotisation de ces opérations. Les laboratoires de recherche, particulièrement, ne peuvent envisager économiquement de telles opérations, sauf sur quelques programmes bien spécifiques. En ce qui concerne l'extraction des sols par les multiples méthodes existantes, quelques améliorations semi-manuelles ont été apportées, comme par exemple les extractions à seringues de Centurion International¹, qui permettent d'ajuster les cycles entre trente minutes et 24 heures. Les matériels *CUSTOM*¹ comprennent une gamme de petits appareils peu coûteux pouvant rendre des services considérables (dilutions à seringue et dispenseurs de volume triples fonctionnant par simple mouvement de levier, plateaux de transport normalisés avec rack à béciers permettant de rationaliser et accélérer les manipulations, agitateurs multiples à chaînes).

Le niveau le plus élémentaire où la mécanisation et l'informatisation ont permis de gros progrès est celui des appareils de titration automatique avec détecteur potentiométrique. Ces appareils, en général modulaires, comportent un distributeur d'échantillons avec agitateur magnétique, une ou plusieurs burettes motorisées (*METROHM*, *METTLER*, *RADIOMETER*, *SCHOTT-GERATE*, *TACUSSEL*¹...). Ils permettent l'impression des résultats et la mise en courbe des titrations. *METROHM*, notamment, a développé des titroprocesseurs potentiométriques (ou ionométriques) équipés d'un clavier alphanumérique, d'un écran, d'une imprimante et interface RS 232 C permettant le raccordement à des ordinateurs et des systèmes de gestion. Des passeurs pour béciers (de 10 à 96 béciers) permettent une alimentation en échantillons à la mesure des analyses répétitives.

*LISABIO*¹ a développé pour les sols un échantillonneur à 120 positions (béciers de 50 mL) pour la mesure du pH et de cinq paramètres par ionométrie. Un ordinateur permet la programmation, la gestion des paramètres et l'asservissement des matériels (auto-calibration, auto-contrôles avec comparaison de témoins et rétroaction sur les mesures...).

On trouve une même approche pour les mesures par voltampérométrie et polarimétrie.

Cette approche pour automatiser certaines opérations spécifiques est moins coûteuse que la robotisation, mais n'est pas globalement flexible car on a souvent des appareils séparés pour chaque fonction, difficilement interfaçables. De plus, un volume d'analyses relativement important est nécessaire pour un amortissement normal des matériels.

On peut, par ce moyen, supprimer dans les laboratoires certains « goulots d'étranglement », au coup par coup, mais on pourra préférer établir une stratégie d'équipement qui permette à moyen ou long terme d'automatiser les différentes étapes et de déboucher *in fine* sur un système robotique à procédures multiples complémentaires.

Les automates peuvent s'intégrer à des systèmes plus sophistiqués avec d'autres satellites d'analyse. Ils sont souvent dédiés à la CLHP, CG, SAA²,

1. Voir adresses en annexe 6.

2. Voir signification des abréviations en annexe 2.

biologie, etc. (GILSON, SPECTRA-PHYSICS FRANCE AS 3000, EURO/DPC MARK V, MALVERN X/Y Autosampler, TECAN RSP 5000 et 8000, GBC System 1000, HAMILTON Microlab 2100¹, etc.). Les balances analytiques (METTLER, SARTORIUS, etc.) comportent maintenant des sorties RS 232 qui permettent de les incorporer dans les systèmes d'automatisation.

La séparation et la concentration des éléments dans les liquides ont été réalisées par échange d'ions dans le robot JOBIN-YVON LABROB JY 308. La programmation assure l'échange ionique, l'élution, le rinçage, la régénération des colonnes ; toutes les opérations sont contrôlées par micro-ordinateur.

5.2. Système SKALAR

Le domaine particulier de l'analyse des sols a vu quelques initiatives de mécanisation ou automatisation de tâches ponctuelles spécialisées. Avec le système SKALAR, le sol est pesé manuellement puis mis en contact avec le milieu de digestion. La minéralisation est effectuée automatiquement dans un portoir standard de vingt échantillons comportant vingt tubes de 250 mL ou 42 tubes de 75 mL.

Le portoir, coiffé par un système portant vingt condenseurs à reflux est descendu dans un bloc aluminium de digestion programmé pour atteindre une température jusqu'à 460 °C avec des pas de chauffage sélectionnés. Après minéralisation, au temps choisi, l'ensemble est relevé automatiquement et refroidi. Le rack condenseur est séparé et le rack porte-échantillons minéralisés avance sur les rails vers le processeur pour la mesure choisie après addition de diluant. Si on opère avec des extraits ne nécessitant pas de minéralisation, on peut effectuer l'analyse soit sur les solutions percolées sur les portoirs portant des colonnes de filtration, soit directement sur des suspensions de sol (pH, conductimétrie...). Une chaîne SKALAR SAN PLUS à flux continu segmenté (jusqu'à 16 canaux) peut ensuite intervenir pour réaliser d'autres déterminations et amener l'échantillon correctement traité à un capteur adéquat.

5.3. Mécanisation de l'analyse granulométrique

5.3.1. Méthode pipette classique mécanisée

Le granulomètre automatique TDF 3F de Technologie Diffusion France-LISA-BIO¹ permet d'effectuer sur 24 échantillons le prélèvement des limons et de l'argile par la méthode classique à la pipette en milieu thermostaté à 20 °C et de récupérer les sables pour séparation ultérieure.

Les allonges sont remplies automatiquement jusqu'au niveau de référence grâce à des pompes et des sondes de détection. Les échantillons sont homogénéisés et mis en suspension par un agitateur à hélice. Les différentes fractions sont prélevées à l'aide de pipettes (Fig. 25) aux temps et profondeurs donnés et sont transférées dans des coupelles : un prélèvement limons grossiers + limons fins + argile, un prélèvement limons fins + argile, un prélèvement argile.

1. Voir adresses en annexe 6.

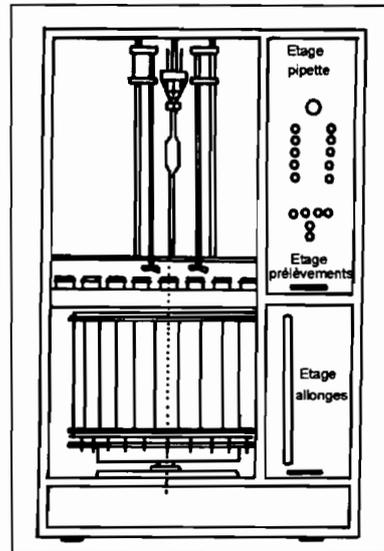


Fig. 25. — Granulomètre TDF 3F.

Le contenu des 12 coupelles est ensuite évaporé et pesé manuellement. Le lavage des sables s'effectue par vidange et remplissage successifs selon un programme fixé en usine. Les sables lavés sont séchés et pesés, puis séparés manuellement par tamisage ou sur l'appareil SEISHIN Robot Sifter RPS-85 (Fig. 26).

Le système mécanisé ne possède pas de sortie RS 232 C, ni de dispositif permettant l'évaporation et la pesée automatique des coupelles. Il présente cependant l'avantage de permettre d'isoler les fractions extraites.

5.3.2. Banc de pesée automatique sous atmosphère sèche

Le banc de pesée *Isabert* est constitué d'une balance de précision au 1/10 mg associée à un carrousel de 25 postes à commande automatique. L'ensemble est protégé par une enceinte étanche ménageant une atmosphère sèche dépourvue d'humidité. Chaque coupelle est déposée sur le plateau de la balance; celle-ci est reliée par une liaison RS 232 à un micro-ordinateur permettant d'enregistrer automatiquement le tarage initial et la pesée; chaque poste du carrousel est identifié par un numéro d'ordre.

L'argile, les sables et limons prélevés lors de l'analyse mécanique, peuvent être pesés automatiquement après séchage à l'étuve à ventilation.

5.3.3. Appareil automatique pour le tamisage quantitatif des sables et limons

Le robot sifter RPS-85 de SEISHIN¹ est un appareil automatique permettant la séparation de huit fractions granulométriques entre 2000 et 20 microns. L'analyse est réalisée par tamisage sur une colonne étanche de tamis électroformés, soumis à des oscillations ultrasoniques verticales et horizontales (Fig. 26).

1. Voir adresses en annexe 6.

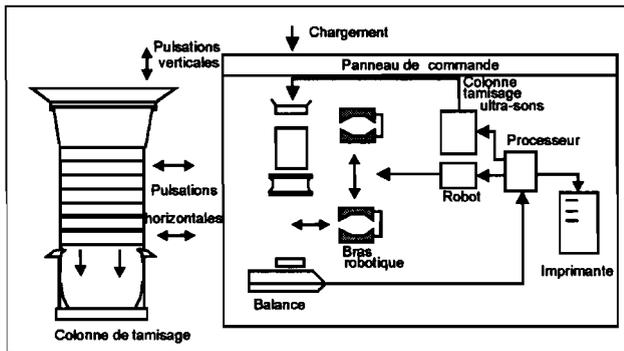


Fig. 26. — Robot SIFTER SEISHIN pour la séparation des sables et limons.

Toutes les opérations, en dehors du chargement initial, sont réalisées automatiquement. L'appareil tare chaque tamis, assure le tamisage dans le champ ultrasons pendant le temps programmé, pèse chaque fraction, imprime la distribution partielle des particules en %. Une sortie RS 232 C permet l'interface avec d'autres systèmes.

Les déterminations, sans perte ni contamination, sont d'une grande régularité, même pour les fractions très fines de 20 μm . Le poids total traité est de cinq à dix grammes environ. Il est possible de fractionner 6 à 10 échantillons par heure suivant les temps et intervalles de pulsations choisis.

5.3.4. Analyseur automatique de la distribution granulométrique

Le *Sedigraph 5100 Micromeritics* est basé sur l'absorption d'un faisceau de RX dans un milieu dispersé homogénéisé avant sédimentation. La vitesse de chute des particules sous l'effet de la pesanteur (loi de Stokes) est proportionnelle à leur section moyenne et à leur densité différentielle avec le liquide porteur. Ces particules irrégulières sont classées d'après le diamètre de leur sphère équivalente. L'atténuation du faisceau de RX est indépendante de l'épaisseur des particules et la longueur d'onde associée au rayonnement étant beaucoup plus petite que le diamètre des plus fines particules de sol, la précision est satisfaisante. Le *Sedigraph* se compose d'un (ou deux) banc de mesure piloté par un micro-ordinateur. La source de RX émet un faisceau qui traverse une fente horizontale fine, puis la cuve thermostatée mobile de mesure contenant la suspension. Cette cuve se déplace devant le faisceau. La cuve est remplie automatiquement par un système de circulation, un réservoir de liquide dispersant, un agitateur mécanique et un disperser à ultrasons.

Les échantillons peuvent être présentés par un passeur d'échantillons. Le logiciel permet d'effectuer les mesures et de stocker jusqu'à 50 protocoles opératoires individuels. En fin de cycle, la cuve est vidangée et lavée automatiquement avant d'admettre l'échantillon suivant. Selon le type de mesure choisi et la taille minimale demandée, on pourra analyser de un à six échantillons par heure environ, sans aucune intervention manuelle. Les résultats sont affichés et imprimés sous forme de courbes de distribution continues quantitatives.

Bibliographie citée

Analyse automatisée à flux continu segmenté

- GAUTHEYROU J. et GAUTHEYROU M., 1965. – Contribution à l'étude de la dynamique de l'azote dans les sols. Dosages simultanés de l'azote nitrique et ammoniacal dans les sols. *IVe Symposium Intern. Technicon*.
- GAUTHEYROU J. et GAUTHEYROU M., 1978. – Méthodologies mécanisées. Introduction à l'automatisation des opérations analytiques concernant les sols, les végétaux et les eaux d'irrigation. *ORSTOM Guadeloupe, Notes laboratoire*, 113 pages.
- SKEGG, L.T., 1956. – An automatic method for colorimetric analysis. *Clin. Chem. Abstract*, 2, 241.
- SKEGG L.T., 1957. – An automatic method for colorimetric analysis. *Amer. J. Clin. Path.*, 28, 311-322.
- TECHNICON, 1968. – *Technicon auto analyser bibliography 1957-1967*. Technicon Corporation, ref. 1 à 1825.
- TECHNICON CORPORATION, 1974. – 100 pages, ref. 2001 à 7270.
- TECHNICON, 1974. – *Technicon bibliography supplement (1)*. Technicon corp. Ref. 7271 à 7590.
- TECHNICON, 1975. – *Technicon bibliography supplement (2)*. Technicon corp. Ref. 7591 à 7870.
- TECHNICON, 1975. – *Technicon bibliography supplement (3)*. Technicon corp. Ref. 7871 à 8025.
- TECHNICON, 1973-1978. – *Technicon bibliography papers n° 8026-8965*.

Analyse à flux continu non segmenté

- ALVES BRJ, BODDEY R.M. et URQUIAGA S.S., 1993. – A rapid and sensitive flow injection technique for the analysis of Ammonium in soil extracts. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24, 277-284.
- BETTERIDGE D., 1978. – Flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 50, 832-846.
- BETTERIDGE D., MARCZEWSKI C.Z. et WADE A.P., 1984. – A random walk simulation in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 165, 227.
- BROOKS S.H., LEFF D.V., TORRES M.A.H. et DORSEY J.G., 1988. – Dispersion coefficient and moment analysis of flow injection analysis peaks. *Anal. Chem.*, 60, 2737-2744.
- BURGUERA J.L., 1989. – *Flow injection atomic spectroscopy*. Dekker.
- CLARK G.D., RUZICKA J. et CHRISTIAN G.D., 1989. – Split zone flow injection analysis : an approach to automated dilutions. *Anal. Chem.*, 61, 1773-1778.
- FAN S. et FANG Z. 1990. – Compensation of calibration graph curvature and interference in flow-injection spectrophotometry using gradient ratio calibration. *Analytica Chimica Acta*, 241, 15-22.
- HANSEN E.H., 1986. – *Flow injection analysis*. Dissertation, Technical University of Denmark, ISBN 87-502-0636-2.

- LAZARO F., LUQUE DE CASTRO M.D. et VALCARCEL M., 1991. – Direct introduction of solid samples into continuous-flow systems by use of ultrasonic irradiation. *Anal. Chim. Acta*, 242, 283-289.
- NORD L. et KARLBERG B., 1984. – Extraction based on the flow injection principle. Part 6 : film formation and dispersion in liquid-liquid segmented flow extraction systems. *Anal. Chim. Acta*, 164, 233.
- POPPE H., 1980. – Characterisation and design of liquid phase flow through detector systems. *Anal. Chim. Acta*, 114, 59.
- RUZICKA J. et HANSEN E.H., 1974. – *Danish patent n° 4846/84 – US patent n° 4022575.*
- RUZICKA J. et HANSEN E.H., 1975. – Flow injection analysis part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta*, 78, 145.
- RUZICKA J., HANSEN E.H. et MOSBAEK H., 1977. – Flow injection analysis part IX. A new approach to continuous flow titrations. *Anal. chim. Acta*, 92, 235.
- RUZICKA J., HANSEN E.H., MOSBAEK H. et KRUG F.J., 1977. – Pumping pressure and reagent consumption in flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 49, 1858.
- RUZICKA J., MARSHALL G.D. et CHRISTIAN G.D., 1990. – Variable flow rates and a sinusoidal flow pump for flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 62, 1861-1866.
- STEWART K.K., BEECHER G.R. et HARE P.E., 1976. – Rapid analysis of discrete samples – The use of non-segmented continuous flow. *Anal. Biochem.*, 70, 167.
- TYSON J.F., 1987. – Analytical information from doublet peaks in flow injection analysis. Part 1 : Basic equation and applications to flow injection titrations. *Analyst*, 112, 523-526.
- VALCARCEL M. et LUQUE DE CASTRO M.D., 1987. – *Flow-injection analysis – principles and applications.* Horwood.
- VANDERSLICE J.T., STEWART K.K., ROSENFELD A.G. et HIGGS D.J., 1981. – Laminar dispersion in flow injection analysis. *Talanta*, 28, 11.

Robotique

- DEMING S.N., 1984. – In *Chemometrics, mathematics and statistics in chemistry*, Kowalski B.R., Reidel, Nato ASI series, series C, Mathematical and physical sciences, 138, 267-304.
- ECKERT-TILOTTA S.E. et ISENHOUR T.L., 1991. – Development of a robotic standard addition method. *Analytica chimica Acta*, 254, 215-221.
- SCHLIEPER W.A. et ISENHOUR T.L., 1988. – Complexometric analysis using an artificial intelligence driven robotic system. *Anal. Chem.*, 60, 1142-1145.
- SHARAF M.A., ILLMAN D.L. et KOWALSKI B.R., 1986. – *Chemometrics.* Wiley Interscience.
- VERILLON F., PICHON B. et QUIAN F., 1988. – Un nouvel automate de préparation d'échantillons liquides pour des analyses complexes en grandes séries. *Analisis*, 16, LX-LXIII.

Chronobibliographie complémentaire

Analyse à flux continu non segmenté

MACDONALD A.M.G., PARDUE H.L., TOWSHEND A. et CLERC J.T., 1986. – Flow analysis III. Proc. Int. Conf. (Birmingham 1985). *Anal. Chim. Acta*, 179 (publication spéciale).

TECATOR, 1985. – *FIA star-flow injection analysis bibliography*. Litterature reference list with subject index and references 1974-1984. Tecator, réf. 1 à 727, 154 pages.

TECATOR, 1986. – *FIA star-flow injection analysis bibliography*. Litterature reference list with subject index and references, supplement 1985. Tecator, ref. 728 à 1061, 81 pages.

TECATOR, 1987. – *FIA Star-flow injection analysis bibliography*. Litterature reference list with subject index and references supplement 1986. Tecator, ref. 1000 à 1400, 98 pages.

RUZICKA J. et HANSEN C.H., 1988. – *Flow injection Analysis*. Wiley-Interscience, 2^e édition.

ZAGATTO E.A.G., REIS B.F. et BERGAMIN H., 1989. – The concept of volumetric fraction in flow-injection analysis. *Analytica chimica Acta*, 226, 129-136.

Robotique

HEGARTY C., 1992. – *An introduction to the management of laboratory data. A tutorial approach using Borland's Paradox relational data base*. Lavoisier, 588 pages.

HARALICK R. et SHAPIRO L., 1993. – *Computer and Robot vision*. Lavoisier, 630 pages.

WARWICK K., 1993. – *Robotics – Applied mathematics and computational aspects*. Lavoisier, 614 pages.

Contrôle de qualité des résultats analytiques

1. Introduction	369
2. Types d'erreurs	370
3. Erreur aléatoire et sa distribution	373
3.1. Paramètres d'une série statistique	373
3.2. Étude d'une distribution	375
3.3. Intervalle de confiance	378
4. Propagation des erreurs	381
4.1. Propagation d'erreurs aléatoires	381
4.2. Propagation des erreurs systématiques	383
5. Contrôle des analyses	383
5.1. Tests de justesse	383
5.2. Tests de répétabilité	387
5.3. Détection des erreurs grossières	388
5.4. Diagrammes de contrôle	389
6. Étude des causes d'erreur	391
6.1. Cas général	391
6.2. Erreur d'échantillonnage sur le terrain	396
6.3. Erreur d'échantillonnage au laboratoire	398
6.4. Étalonnage et erreur associée	401

6.5. Limite de détection	409
Bibliographie complémentaire	411
Chimiométrie	411
Échantillonnage des sols.	412

1. Introduction

Les chapitres qui précèdent concernent l'échantillonnage sur le terrain, puis le sous-échantillonnage au laboratoire. L'analyse proprement dite va comprendre un certain nombre d'opérations préalables puis une mesure qualitative ou quantitative au moyen d'une technique instrumentale (Cf. chapitres 2.1 à 2.10).

Les mesures qualitatives ont un niveau de complexité très variable. Il pourra s'agir de tests relatifs à l'appréciation de la couleur, de la texture... d'un sol (Cf. chapitre 1.2), l'évaluation de son acidité à l'aide d'un indicateur coloré, l'évaluation de la présence de chlorures... (Cf. chapitre 1.5). Il pourra aussi s'agir d'identifier des composés plus ou moins complexes par l'interprétation de chromatogrammes (Cf. chapitres 2.6 à 2.8) ou de spectres divers comme en spectrométrie moléculaire d'absorption (Cf. chapitre 2.2). Il faudra alors acquérir un signal, ce qui pose un nouveau problème d'échantillonnage, et au besoin effectuer diverses opérations pour améliorer cette acquisition (transformation, filtrage, lissage, déconvolution...), puis exploiter l'information (comparaison de spectres...).

Les mesures quantitatives peuvent également résulter d'opérations élémentaires (densité apparente, pH...) ou complexes. Ces dernières comportent, outre les méthodes d'acquisition et traitement du signal de l'analyse qualitative, des procédures de mesure et d'étalonnage diverses.

Dans tous les cas, chacune des étapes, de l'échantillonnage initial à l'obtention du résultat final, va représenter une source possible d'erreur. Les erreurs dépendront en outre étroitement du protocole choisi à chaque étape, de la dextérité et de l'application de l'opérateur, du réglage des appareils de mesure. Il faut donc disposer de méthodes, 1) pour optimiser les divers protocoles analytiques et réglages des appareils, 2) pour étudier et évaluer les diverses causes d'erreur. Au bout du compte, il s'agit de fournir pour chaque analyse, non pas un simple résultat, mais aussi de maîtriser au plus près sa justesse et, en analyse quantitative, de contrôler sa répétabilité par un intervalle de confiance dont l'amplitude permettra ou non d'exploiter ce résultat.

Les méthodes de calcul liées à l'analyse physico-chimique sont donc variées, du traitement du signal jusqu'à l'analyse des données, en passant par les méthodes d'optimisation et celles liées au contrôle de la qualité. Elles se sont beaucoup développées ces dernières années, avec l'automatisation croissante des protocoles analytiques et l'introduction de l'informatique dans les laboratoires. Si autrefois, la difficulté principale pour le chimiste était l'obtention du résultat, elle devient de plus en plus la nécessité de s'assurer la maîtrise de la qualité de l'information recueillie aux différentes étapes. C'est dans ce sens qu'est apparu au cours des dernières décennies le terme de *chimiométrie* qui tente de regrouper toutes les méthodes de calcul les plus appropriées à l'analyse physico-chimique. La chimiométrie a déjà fait l'objet de plusieurs ouvrages cités en référence et il serait présomptueux de prétendre à sa description en un seul chapitre.

Ce chapitre se limite à évoquer les principaux tests statistiques liés à la qualité du résultat en analyse quantitative. Il rappelle la définition des différents types d'erreur, avant de décrire plus particulièrement la distribution de l'erreur

aléatoire. Il décrit la propagation des erreurs, la détection des résultats «aberrants», puis il aborde le domaine de la comparaison entre résultats ou avec des valeurs de référence et celui de l'étude des causes d'erreur. Enfin il évoque 3 types d'erreurs particulières, associées dans l'ordre chronologique où elles interviennent dans le processus analytique à : 1) l'échantillonnage sur le terrain, 2) le sous-échantillonnage au laboratoire, 3) l'étalonnage.

2. Types d'erreurs

La mesure physico-chimique quantitative est toujours entachée d'une erreur et un résultat n'est interprétable, que s'il est accompagné de l'erreur associée. Par exemple, si on caractérise l'activité organique d'un sédiment en fonction de la profondeur par une mesure de carbone organique, l'interprétation peut être très différente selon que l'on considère les mesures comme non entachées d'erreur, ou bien des intervalles ayant une bonne probabilité de contenir les vraies valeurs (Fig. 1).

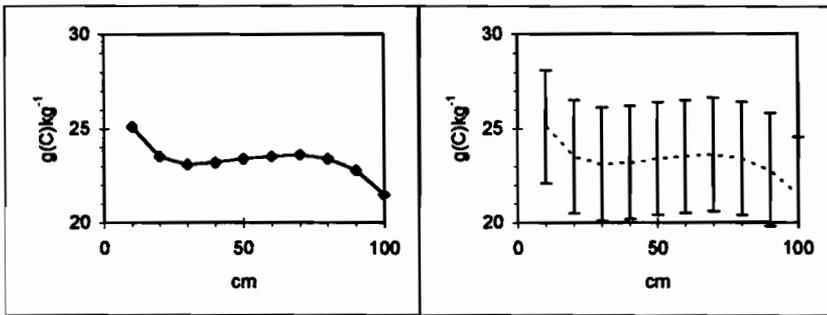


Fig. 1. — Analyses de carbone d'un sédiment : à gauche, mesures supposées non entachées d'erreur, à droite, intervalles contenant la valeur vraie pour un niveau de confiance donné (exemple fictif).

Dans le premier cas, on pourra se livrer à de passionnantes interprétations géochimiques sur l'activité biologique à différentes périodes historiques liées à la profondeur du sédiment. Dans le second cas, l'interprétation est beaucoup plus délicate. La figure 1 semble montrer une différence notable entre le premier et le dernier échantillon, mais toutes les autres mesures semblent égales. Des tests seront nécessaires pour vérifier si les résultats peuvent être considérés comme égaux ou différents.

Mais quelles sont ces erreurs représentées par un intervalle (Fig. 1). Avant de les quantifier, il convient d'en caractériser les divers types, en examinant les résultats simulés (tableau 1) de 5 laboratoires qui ont effectué chacun 7 analyses de carbone sur un même échantillon étalon de sol dont la teneur de référence était préalablement estimée à $21,5 \text{ g(C) kg}^{-1}$. Ces résultats (tableau 1) sont reportés sous forme graphique dans la figure 2.

Les résultats de laboratoire 1 sont peu variables. On pourra dire qu'ils sont *précis*. Ils sont par contre éloignés de la valeur de référence : ils sont *faux*. On

Tableau 1. Résultats d'analyses de carbone obtenus par 5 laboratoires pour un étalon de référence de teneur estimée à 21,5 g (C) kg⁻¹ (données fictives).

	laboratoire 1	laboratoire 2	laboratoire 3	laboratoire 4	laboratoire 5
référence	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5
1	23,5	22,0	19,5	21,6	21,5
2	23,7	20,1	18,3	21,3	21,3
3	23,2	21,3	20,2	21,8	21,8
4	24,0	19,4	21,8	21,4	24,8
5	23,5	23,1	20,0	21,6	21,6
6	23,4	20,0	18,4	21,7	21,4
7	23,8	21,6	21,0	21,5	21,7

dira aussi qu'ils sont entachés d'une *erreur systématique* ou *biais*. La *précision* par contre est liée à l'*erreur aléatoire* et caractérise la *répétabilité* du laboratoire.

Les résultats du laboratoire 2 sont justes mais peu répétables. Nous ne décelons pas ici d'*erreur systématique*, mais une *erreur aléatoire* importante.

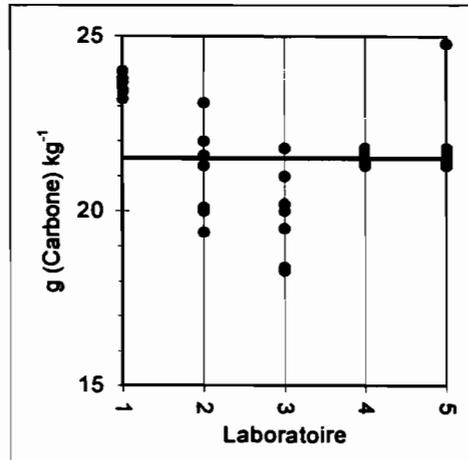


Fig. 2. — Visualisation graphique des résultats d'analyses de carbone du tableau 1. Le trait gras indique la valeur de référence.

Les résultats du laboratoire 3 sont à la fois imprécis et entachés d'une erreur systématique. À l'inverse, ceux du laboratoire 4 sont justes et répétables.

Les résultats du laboratoire 5 sont également justes et précis pour 6 d'entre eux. Cependant la détermination n° 4 est très différente des autres. On peut

suspecter une *erreur grossière* pour cette détermination engendrant une *valeur aberrante*. Doit-on éliminer ou garder cette valeur qui fausse à la fois la justesse et la répétabilité du laboratoire 5?

Supposons maintenant que l'on demande l'analyse d'un échantillon inconnu, pour un type de sol proche de cet échantillon de référence, à l'un ou l'autre des laboratoires.

Du laboratoire 4, nous pourrions espérer un résultat juste, avec un intervalle de confiance de faible amplitude. Du laboratoire 1, nous attendrions également un résultat avec un faible intervalle de confiance, mais avec une valeur en excès à laquelle nous pourrions espérer apporter une correction si l'erreur systématique est confirmée. Du laboratoire 2, la seule manière d'espérer une fiabilité, consiste à demander un plus grand nombre de répétitions et à trouver une estimation de la valeur centrale. Il en est de même pour le laboratoire 3, avec en plus une correction du biais de cette valeur centrale.

Supposons maintenant que l'on demande la même analyse indistinctement sans savoir quel laboratoire va la réaliser. Pour connaître la justesse et la répétabilité espérée, on doit alors regrouper l'ensemble des résultats du tableau 1. La justesse peut être améliorée, mais l'erreur aléatoire devient généralement plus importante. À la place du terme répétabilité, on emploie, pour désigner cette erreur, le terme de *reproductibilité*.

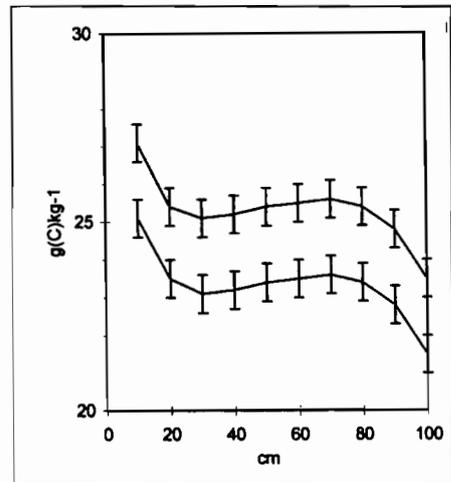


Fig. 3. — Analyses de carbone d'un sédiment effectuée par deux laboratoires ayant une bonne répétabilité, mais avec une différence systématique entre les deux.

Le raisonnement ci-dessus serait également valable si au lieu d'analyser les résultats provenant de plusieurs laboratoires, on s'intéressait à ceux d'un même laboratoire obtenus par plusieurs opérateurs, ou bien selon plusieurs protocoles analytiques... Signalons que l'incidence du type d'erreur est très différent selon le type de mesure et l'interprétation qui y est associée.

Reprenant l'exemple (Fig. 1), supposons maintenant que les analyses ont été effectuées par deux laboratoires tels que 1 et 4 (Fig. 2), ayant une bonne répétabilité, mais avec une différence systématique entre les deux. Cette erreur systématique ne gênera pas beaucoup les interprétations concernant les différences d'activités biologiques observées au cours du temps géologique

lié à la profondeur (Fig. 3). Elle sera beaucoup moins gênante dans ce cas, qu'une erreur aléatoire importante qui interdit les interprétations (Fig. 1). Aussi, faut-il se garder d'un réflexe intervenant souvent en analyse, qui consisterait à faire la moyenne des résultats des laboratoires pour chaque profondeur. On se rapprocherait peut-être des valeurs vraies, mais on augmenterait beaucoup l'erreur aléatoire et les résultats deviendraient probablement ininterprétables.

L'effet des types d'erreur serait probablement différent si au lieu de mesures de carbone, nous avions à interpréter par exemple, des mesures de datations ^{14}C . Dans ce cas, l'effet d'une erreur systématique peut être beaucoup plus important. Il est plus satisfaisant de fournir un âge juste par exemple de 2 000 ans \pm 100 ans, qu'un âge plus précis mais faux de 1 800 ans \pm 50 ans. Dans ce dernier type d'exemple, il existe une erreur systématique, conséquence des tests nucléaires aériens des années 1960 qui ont changé la composition de l'atmosphère et de la biosphère en augmentant notamment le taux de ^{14}C , que l'on sait corriger.

3. Erreur aléatoire et sa distribution

3.1. Paramètres d'une série statistique

Les données provenant du laboratoire 2 (tableau 1) sont représentées graphiquement (Fig. 4) dans l'ordre de leur obtention et triées en ordre croissant (tableau 2). On connaît la valeur vraie de l'échantillon analysé (ce qui est presque impossible pratiquement) soit $m = 21,5 \text{ g kg}^{-1}$. Il s'agit de trouver un estimateur de cette valeur vraie. L'estimateur le plus employé est la *moyenne arithmétique* :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Le calcul de la moyenne dans notre exemple fournit $\bar{x} = 21,1 \text{ g kg}^{-1}$. Ce n'est pas la valeur vraie, on observe un défaut d'estimation. Notons donc, qu'outre l'espérance de la valeur vraie, l'estimateur employé permet d'évaluer l'erreur systématique. Comment caractériser l'erreur aléatoire, c'est-à-dire trouver un estimateur de la dispersion des résultats. Un estimateur possible est l'étendue de la série qui est la différence entre la plus forte valeur et la plus faible. Cet estimateur est égal à $3,7 \text{ g kg}^{-1}$ dans notre exemple. Il est simple à calculer, mais il a le défaut d'être très dépendant des valeurs extrêmes de la série. Pour cette raison, on préfère caractériser la dispersion des résultats par rapport à l'estimateur précédent, la moyenne. Une façon de procéder consiste à calculer les différences $x_i - \bar{x}$ (tableau 2). Cependant, ces différences étant positives ou négatives, leur somme et leur moyenne sont égales à 0 et nous n'avons pas d'estimation de la variabilité. Une autre façon, parfois employée consiste à prendre la valeur absolue de ces différences. Cependant, l'estimation la plus courante et la plus satisfaisante quant à ses propriétés, consiste à considérer les carrés des différences et à faire leur moyenne. Ce n'est pas exactement leur moyenne qui est choisie mais leur somme divisée par $(n - 1)$ qui

est une estimation sans biais de la *variance* de la population dont est extraite la série statistique :

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2)$$

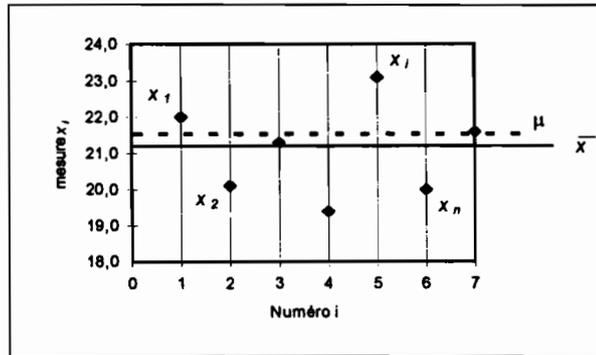


Fig. 4. — Distribution des résultats du laboratoire n° 2 (tableaux 1 et 2)

La division par $(n - 1)$ au lieu de n , dans la formule 2, provient du fait que \bar{x} a déjà été obtenu par la relation 1. On appelle $(n - 1)$ le nombre de degrés de liberté (ddl). D'une façon générale, $\text{ddl} = \text{effectif} - \text{nombre de relations entre valeurs utilisées}$. Le calcul selon la formule (2) peut être assez long puisqu'il faut d'abord calculer \bar{x} avant de calculer s^2 et on préfère souvent transformer cette formule. Selon le binôme de Newton, on a :

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = \frac{1}{n-1} \sum_i x_i^2 - 2\bar{x} \sum_i x_i + n\bar{x}^2$$

et compte tenu de la relation (1), on aboutit finalement à :

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum_i x_i^2 - \frac{(\sum_i x_i)^2}{n} \right) \quad (2')$$

Le tableau 2 donne le détail du calcul de la variance par les formules 2 et 2'. En fait, le paramètre le plus souvent utilisé est l'*écart-type* estimé par s , la racine carrée positive de la variance. On utilise aussi le *coefficient de variation* CV ou *écart type relatif*. L'intérêt de CV est de permettre de comparer la précision de résultats analytiques indépendamment de l'unité de mesure choisie :

$$CV \% = 100 \frac{s}{\bar{x}} \quad (3)$$

Un autre paramètre est parfois conseillé pour l'estimation de la valeur vraie m . Il s'agit de la *médiane* M qui est la valeur centrale de la série des

Tableau 2. Paramètres de la distribution des résultats du laboratoire 2 (tableau 1)

Numéro de mesure <i>i</i>	mesures x_i labo 2 g kg ⁻¹	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i^2
4	19,4	- 1,7	2,79	376,36
6	20,0	- 1,1	1,15	400,00
2	20,1	- 1,0	0,94	404,01
3	21,3	0,2	0,05	453,69
7	21,6	0,5	0,28	466,56
1	22,0	0,9	0,86	484,00
5	23,1	2,0	4,12	533,61
Effectif <i>n</i>	7			
Somme	147,5	- 0,2	10,19	3118,23
Moyenne	$\bar{x} = 21,1$	- 0,03	1,46	
g kg⁻¹				
Médiane	$M = 21,3$	0,2		
Étendue	3,7	3,7		
		Variance (2)	1,7	
		Variance (2')		1,7
		Écart-type g kg⁻¹	1,3	1,3
		CV %	6,2	6,2

résultats triés (observation telle que la moitié des observations de la série lui soient inférieures). Ce paramètre est plus robuste que la moyenne car il permet de mieux s'affranchir des valeurs extrêmes de la série. Dans l'exemple choisi, $M = 21,3$ g kg⁻¹ (tableau 2) est en effet plus proche de la valeur vraie $\mu = 21,5$ que $\bar{x} = 21,1$. Ceci est encore plus flagrant pour les résultats du laboratoire 5 où une valeur aberrante est suspectée : médiane $M = 21,6$, moyenne $\bar{x} = 22,0$ g kg⁻¹.

3.2. Étude d'une distribution

En reprenant l'exemple du tableau 1, on suppose maintenant que les 5 fois 7 = 35 résultats d'analyses aient été disponibles indistinctement, sans connaître leur provenance. On va étudier la distribution de ces résultats. Les valeurs extrêmes observées sont respectivement 18,3 et 24,8 g kg⁻¹. On divise l'intervalle entre ces deux valeurs en classes (ici dix classes) et on compte l'effectif appartenant à chaque classe. En choisissant des intervalles centrés autour de 18, 19, 20... avec des limites de classes respectives de 17,5, 18,5, 19,5... on obtient les résultats du tableau 3 qui constituent une distribution de fréquence observée.

En reportant les résultats du tableau 3 sur un graphique avec sur l'axe X, les valeurs des classes et sur l'axe Y les effectifs correspondants, on obtient un

Tableau 3. Étude de la distribution des 35 mesures de carbone du tableau 1 (g kg⁻¹) prises indistinctement sans connaître leur provenance.

Classe	Borne inférieure	Borne supérieure	Centre	Effectif	Fréquence	Fréquence cumulée
1		17,5		0	0	0
2	17,5	18,5	18	2	0,058	0,057
3	18,5	19,5	19	2	0,057	0,114
4	19,5	20,5	20	4	0,114	0,229
5	20,5	21,5	21	8	0,229	0,457
6	21,5	22,5	22	10	0,286	0,743
7	22,5	23,5	23	5	0,143	0,886
8	23,5	24,5	24	3	0,086	0,971
9	24,5	25,5	25	1	0,029	1
10	25,5			0	0	1

histogramme. Si, au lieu des effectifs, on choisit de reporter les fréquences relatives (effectif de classe/effectif total), on obtient un histogramme semblable dont la fréquence cumulée de toutes les classes vaut 1 (Fig. 5).

Le remplacement des effectifs par les fréquences relatives permet donc de s'affranchir d'un facteur d'échelle et de progresser vers la recherche d'une loi unique régissant les distributions. En joignant les fréquences de distribution $f(x)$ correspondant à chaque centre de classe (x), on obtient le polygone de fréquence. Si on augmente le nombre de répétitions des mesures effectuées avec la même précision, en diminuant l'intervalle de classe, le polygone de fré-

quence va tendre vers une courbe continue telle que $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1$. La

fonction $f(x)$ représente la densité de probabilité, $F(x)$ est la fonction de distribution définie par :

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x)dx \quad (4)$$

Pour préciser la densité de probabilité $f(x)$, il s'agit de trouver un modèle mathématique qui s'ajuste au plus près des valeurs observées de l'histogramme de fréquence. En analyse physico-chimique, le modèle de distribution

théorique le plus souvent vérifié (mais pas toujours) est la loi de Gauss, encore appelée loi normale :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{4}$$

μ et σ représentant respectivement la moyenne et l'écart-type de la population (Cf. 3.1). La figure 6 représente l'ajustement à une loi normale de la distribution observée (tableau 3 et Fig. 5). Cette loi passe par un maximum pour $x = \mu$ et tend vers 0 lorsque x tend vers $+\infty$. Pour s'affranchir de l'échelle, on effectue souvent le changement de variable $u = \frac{x-\mu}{\sigma}$. On obtient alors la loi normale centrée réduite :

$$f(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \tag{5'}$$

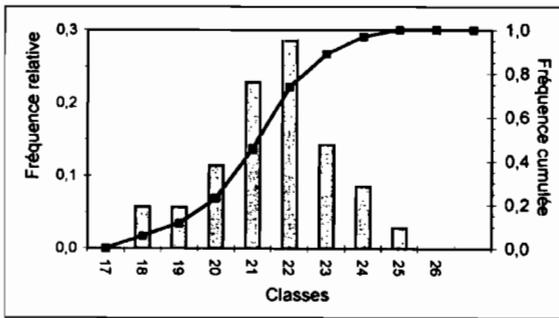


Fig. 5. — Histogramme correspondant au tableau 3.

Dans une distribution normale, 68 % des valeurs se situent dans l'intervalle $\mu \pm \sigma$, 95 % dans l'intervalle $\mu \pm 2 \sigma$ (exactement $\mu \pm 1,96 \sigma$), 99,7 % dans l'intervalle $\mu \pm 3 \sigma$. Exprimé par rapport à (4) : $[F(x)]_{\mu-\sigma}^{\mu+\sigma} = 0,68$, $[F(x)]_{\mu-2\sigma}^{\mu+2\sigma} = 0,95$, $[F(x)]_{\mu-3\sigma}^{\mu+3\sigma} = 0,997$. Pour d'autres valeurs de la distribution, on se reportera à la table de la loi normale en annexe 4.

La plupart des tests développés dans la suite de ce chapitre, ont pour condition d'application, la normalité des distributions. Bien que dans les mesures de laboratoire, on ait souvent affaire à des distributions normales, il est important de savoir tester la normalité de la distribution des mesures courantes. Pour que ces tests puissent être mis en œuvre, il faut toujours au moins 30 répétitions. Ils ne sont pas décrits ici en détail, mais répertoriés dans la bibliographie en annexe, en particulier dans l'ouvrage du CEA (1986). Les plus connus sont : l'emploi des coefficients de Pearson (symétrie, aplatissement), la comparaison des effectifs observés et prédits dans les classes par le test du χ^2 , le tracé de la droite de Henry.

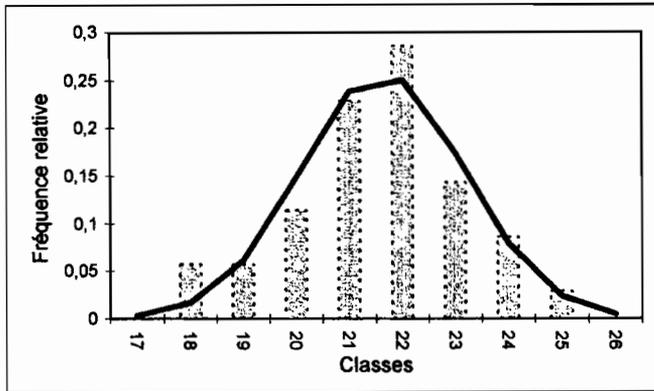


Fig. 6. — Ajustement de la distribution observée (tableau 3) à une loi normale.

3.3. Intervalle de confiance

Il a été montré ci-dessus que la loi normale centrée réduite (S') se déduit de la loi normale par le changement de variable $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$. La loi normale centrée réduite permet de définir des seuils u_1 et $-u_1$ tels que l'on ait un niveau de probabilité (ou de confiance) donné de contenir la valeur espérée. En général le niveau de probabilité (4) est fixé à 0,95. Pour cette valeur, les tables de la loi normale donnent $u_1 = 1,96$ (Fig. 7).

Si on effectue plusieurs estimations de la moyenne de la population avec plusieurs séries de n répétitions chacune, la moyenne \bar{x} des séries observées suit une loi normale de moyenne μ et de variance σ^2/n : $\bar{x} \sim N\left(\mu, \frac{\sigma^2}{n}\right)$. On tire

$-1,96 < \frac{\bar{x} - \mu}{\sqrt{\sigma^2/n}} < 1,96$. L'intervalle de confiance de la moyenne sera :

$$\bar{x} - 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

Le remplacement de σ par son estimation s nécessite, lorsque l'effectif n n'est pas très élevé, une modification du calcul de l'intervalle de confiance de la moyenne. La formule exacte devient :

$$\mu = \bar{x} \pm t_{1-\alpha/2}^{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

t est la valeur de la variable de Student donnée par les tables pour le niveau de probabilité $(1 - \alpha/2)$ choisi, et le nombre de degrés de liberté utilisé ($n - 1$). La distribution de t tend vers u de la loi normale lorsque le nombre de ddl augmente (tableau 4 et table de Student en annexe 4).

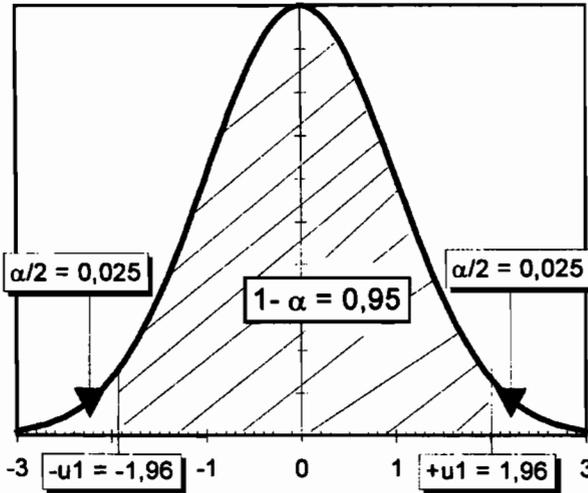


Fig. 7. — Utilisation de la loi normale réduite pour la détermination de l'intervalle de confiance.

Tableau 4. Quelques valeurs de t pour le calcul des intervalles de confiance à 95 et 99 %. Pour la loi normale les valeurs correspondantes sont respectivement $u_{0,975} = 1,96$ $u_{0,995} = 2,58$

ddl	$t_{0,975}$	$t_{0,995}$
1	12,71	63,66
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
10	2,23	3,17
20	2,09	2,85
30	2,04	2,75
50	2,01	2,68
100	1,98	2,63
∞	1,96	2,58

Si maintenant on effectue une nouvelle série d'analyses selon le même protocole, avec n' répétitions, le résultat espéré m sera :

$$\mu = \bar{x} \pm t_{1-\alpha/2}^{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

t est donné, comme précédemment, par les tables de Student pour le niveau de probabilité $(1 - \alpha)$ choisi, et le nombre de degrés de liberté utilisé pour la détermination de l'écart-type $(n - 1)$.

Exemple 1 – Donner l'intervalle de confiance de la moyenne des 35 résultats du tableau 1, que l'on considère ici comme une population homogène (provenance non connue ou 1 seul laboratoire).

La formule (1) donne l'estimation de la moyenne : $\bar{x} = 21,62 \text{ g kg}^{-1}$

(2) ou (2') donne l'estimation de l'écart-type : $s = 1,55 \text{ g kg}^{-1}$

Pour le niveau de probabilité 95 % ($\alpha/2 = 0,025$), la table de Student (annexe 4) fournit $t = 2,03$. La formule (7) donne l'intervalle de confiance de la moyenne :

$$\begin{aligned} \mu &= 21,62 \pm 1,55 \times 2,03/35^{1/2}, \text{ soit :} \\ \mu &= 21,62 \pm 0,53 \text{ g kg}^{-1} \end{aligned}$$

Il est rassurant que la valeur vraie ($= 21,5 \text{ g kg}^{-1}$) soit située à l'intérieur de l'intervalle de confiance. Sinon, on aurait dû suspecter une erreur systématique. Avec la loi normale, on aurait trouvé :

$$\mu = 21,62 \pm 1,96 \times 1,55/35^{1/2} = 21,62 \pm 0,52 \text{ g kg}^{-1}$$

Pour un effectif supérieur à 30, les estimations fournies par la loi normale et par la loi de Student sont pratiquement les mêmes.

Exemple 2 – On effectue une analyse de carbone selon le même protocole sur un échantillon de sol de texture voisine, avec 2 répétitions qui donnent les résultats : 14,5 et 13,9 g kg^{-1} . Donner la teneur avec son intervalle de confiance à 95 % pour cet échantillon.

Les tables donnent $t_{0,975}^{34} = 2,03$. La formule 8 donne :

$$\begin{aligned} \mu &= (14,5+13,9)/2 \pm 1,55 \times 2,03/2^{1/2} \text{ soit :} \\ \mu &= 14,2 \pm 2,3 \text{ g kg}^{-1} \end{aligned}$$

Exemple 3 – On confie la même analyse de carbone au laboratoire 4 (tableau 1) qui fournit les mêmes résultats que dans l'exemple 2 : 14,5 et 13,9 g kg^{-1} . Donner le nouvel intervalle de confiance.

Le laboratoire 4 a été identifié comme le plus précis et le plus juste. Pour les 7 répétitions du tableau 1, il fournit des résultats de moyenne 21,56 avec un écart-type de 0,17 g kg^{-1} . Pour 6 ddl, les tables de Student (annexe 4) donnent au niveau de confiance 0,95, $t = 2,45$. On aura donc pour l'échantillon actuel :

$$\begin{aligned} \mu &= 14,2 \pm 0,17 \times 2,45/2^{1/2} \\ \mu &= 14,2 \pm 0,3 \text{ g kg}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur de l'intervalle de confiance est donc beaucoup plus élevée si l'on confie l'analyse sans distinguer le laboratoire qui l'effectue (exemple 2), ou si l'on s'adresse à un laboratoire identifié comme précis (exemple 3).

4. Propagation des erreurs

4.1. Propagation d'erreurs aléatoires

E et var désignant l'espérance et la variance, k étant une constante, on démontre que pour 2 distributions X et Y on a :

$$E(X + Y) = E(X) + E(Y) \text{ et } E(kX) = k E(X),$$

var (X + Y) = var (X) + var (Y) + 2 cov (X, Y) avec cov (X, Y) = 0 si X et Y sont indépendantes,

$$\text{var}(kX) = k^2 \text{var}(X).$$

4.1.1. Combinaisons linéaires

Supposons que le résultat final y d'une analyse ait été obtenu par combinaison linéaire de résultats intermédiaires x_1, x_2, x_3, \dots . Si, k, k_1, k_2, \dots sont des constantes, on aura :

$$y = k + k_1 x_1 + k_2 x_2 + k_3 x_3 + \dots$$

Si on exprime par $\sigma_y, \sigma_{x_1}, \sigma_{x_2}, \dots$ les écart-types liés aux différents résultats y, x_1, x_2, \dots , on aura :

$$\sigma_y = \sqrt{(k_1 \sigma_{x_1})^2 + (k_2 \sigma_{x_2})^2 + (k_3 \sigma_{x_3})^2 + \dots} \quad (9)$$

Exemple 1 – On fait la somme des mesures indépendantes de quatre fractions de carbone humique pour évaluer le carbone total d'un sol. En supposant que l'écart type associé à la mesure de chaque fraction ait été estimé à $0,5 \text{ g kg}^{-1}$, celui de la somme sera :

$$s = \sqrt{4 \times 0,5^2} = 1 \text{ g kg}^{-1}$$

Exemple 2 – En supposant le carbone réparti uniformément sur les 10 premiers centimètres du sol, exprimer l'écart-type précédent en Mg ha^{-1} , pour une densité apparente du sol de 1,3.

Masse de sol concerné par hectare : $10\,000 \times 0,1 \times 1,3 = 1\,300 \text{ Mg} = 1,3 \times 10^6 \text{ kg}$. Le facteur multiplicatif pour passer des g kg^{-1} à des tonnes par hectare est donc de 1,3. L'écart type s'exprimera par :

$$s = \sqrt{(1,3 \times 1)^2} = 1,3 \text{ Mg ha}$$

Le coefficient de variation ou écart-type relatif reste le même dans les deux systèmes d'unité.

4.1.2. Expressions multiplicatives

Si le résultat final est maintenant obtenu, à partir de résultats intermédiaires par

une formule du type $y = k \frac{x_1 x_2}{x_3}$, la relation de transmission des erreurs

s'exprime à l'aide des coefficients de variation :

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_3}}{x_3}\right)^2} \quad (10)$$

Exemple 1 – Trouver le coefficient de variation lié à la détermination du rapport C/N dans les sols, sachant que l'écart-type relatif de la mesure du carbone (C) est de 4 %, celui de l'azote (N) est de 3 %. On aura :

$$CV_{C/N} = \sqrt{4^2 + 3^2} = 5 \%$$

Exemple 2 – Que devient le coefficient de variation de l'exemple 1 lorsqu'on réduit de 1 % l'erreur respectivement sur C et sur N :

$$\text{Sur C : } CV_{C/N} = 4,3 \%$$

$$\text{Sur N : } CV_{C/N} = 4,5 \%$$

L'amélioration de la précision finale est donc plus importante si on cherche à réduire l'erreur la plus grande.

4.1.3. Autres fonctions

Si le résultat final est obtenu à l'aide d'une quelconque relation $y = f(x)$, la transmission de l'erreur est obtenue par différentiation pour obtenir l'expression :

$$\sigma_y = \left| \sigma_x \frac{dy}{dx} \right| \quad (11)$$

Exemple 1 – Le pH d'une solution est obtenu par la relation : $\text{pH} = -\log a_H$ où a_H est l'activité des ions H^+ que l'on assimilera à des concentrations. Pour une solution à $10^{-3} \text{ mol } (H^+)L^{-1}$, quel est l'écart-type sur le pH si l'écart-type sur la concentration est 10^{-4} ? On a :

$$\frac{dpH}{da_H} = \frac{-\log e}{a_H} = 0,434/0,001 = 434$$

d'où l'écart-type : $\sigma_{pH} = 434 \times 10^{-4} \cong 0,05$ pour un $\text{pH} = 3$

Exemple 2 – Quelle est l'incidence de l'erreur sur la concentration de l'exemple 1 pour $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 5$?

$$\text{à } \text{pH} = 1 : \sigma_{pH} = 0,0001 \frac{0,434}{0,1} \cong 0,0005$$

$$\text{à } \text{pH} = 5 : \sigma_{pH} = 10^{-4} \frac{0,434}{10^{-5}} \cong 5$$

A pH acide, l'erreur sur la concentration a une faible incidence sur le pH. Lorsqu'on s'approche de la neutralité, l'erreur sur la concentration rend le pH non mesurable.

4.2. Propagation des erreurs systématiques

4.2.1. Combinaisons linéaires

Pour une expression du même type que celle calculée en 4.1.1. l'erreur systématique Δy peut être calculée par :

$$\Delta y = k_1 \Delta x_1 + k_2 \Delta x_2 + k_3 \Delta x_3 + \dots \quad (12)$$

Rappelons que contrairement aux erreurs aléatoires les erreurs systématiques sont signées. Elles peuvent donc s'ajouter ou se retrancher.

Exemple – On pèse un échantillon de sol de 20,5 g. Cet échantillon est séché à l'étuve pour fournir un poids sec de 18,2 g. Sachant que la balance fournit des pesées systématiquement par excès de 0,5 g, quelle est l'incidence sur la détermination de l'eau du sol.

Avec $k_1 = 1$ et $k_2 = -1$, l'équation (12) donne :

$$\Delta y = \Delta x_1 - \Delta x_2 = 0,5 - 0,5 = 0.$$

Aucune erreur systématique n'est apportée par le défaut de justesse de la balance.

4.2.2. Expressions multiplicatives

On obtient l'erreur systématique relative par ajout des erreurs systématiques relatives des résultats intermédiaires :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2} + \dots \quad (13)$$

Exemple – La masse volumique ρ apparente d'un sol est déterminée par prélèvement d'un cylindre de 100 mL. La pesée du cylindre de sol fournit un poids de 130 g. Sachant que la mesure du volume est entachée d'une erreur estimée à 10 mL par excès, et la pesée de 10 g par défaut, quelle est l'erreur systématique sur le résultat ?

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{10}{130} - \frac{10}{100} = 0,177$$

La masse volumique est donc de $1,30 \text{ kg L}^{-1}$ avec une erreur par défaut de $1,3 \times 0,177 = 0,23$. L'erreur systématique peut donc être corrigée et on obtient : $\rho = 1,30 + 0,23 = 1,53 \text{ kg L}^{-1}$.

5. Contrôle des analyses

5.1. Tests de justesse

5.1.1. Comparaison des mesures d'un échantillon témoin à sa valeur de référence

On désire tester l'hypothèse de nullité du biais de l'estimation lorsqu'on estime μ par \bar{x} , soit l'hypothèse $H_0 : \bar{x} - \mu = 0$. Dans ce cas, en admettant la

normalité de la distribution, l'équation (7) montre que μ doit être compris dans l'intervalle $\mu = \bar{x} \pm t^{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$.

On calcule la variable de Student :

$$t_{obs} = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{s} \quad (14)$$

L'hypothèse d'égalité sera rejetée si la valeur de t trouvée excède la valeur théorique pour la probabilité choisie ($t_{1-\alpha/2}^{n-1}$, risque α). L'écart-type peut être calculé directement sur la population testée ou indépendamment. Dans ce dernier cas, le présent test n'est valable qu'en cas d'égalité des variances des deux populations.

Exemple 1 – Le dosage du plomb par absorption atomique (Cf. chapitre 2.3), dans un sol de référence contenant $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$, a donné les résultats suivants (données fictives) : 3,5; 4 et $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Peut-on mettre en évidence une erreur systématique ?

La moyenne des résultats est $4,0$ et l'écart-type $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (équations 1, 2 et 2'). L'équation 14 donne :

$$t = \frac{(4,5 - 4) \sqrt{3}}{0,5} = 1,73$$

Pour 2 ddl, la valeur critique de t , pour une probabilité de 0,05 est 4,3 (tableau 4 et table t en annexe 4). On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse d'égalité entre la valeur vraie et la valeur mesurée. On ne détecte pas d'erreur systématique (ce qui ne veut pas dire qu'il n'y en a pas).

Exemple 2 – Que se passe-t-il si on obtient le même résultat moyen d'analyse que dans l'exemple 1 mais avec un protocole plus précis donnant un écart-type de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ sur les 3 répétitions ? On a :

$$t = \frac{(4,5 - 4) \sqrt{3}}{0,1} = 8,66$$

On rejette cette fois l'hypothèse d'égalité avec un risque d'erreur inférieur à 5 %. Une erreur systématique est donc détectée que l'on peut évaluer avec $\mu - \bar{x} = 0,5$ et corriger. On note donc que la décision dépend autant de la différence (valeur trouvée – valeur réelle), que de la précision avec laquelle ont été obtenus les résultats. On note également qu'avec un risque de 1 %, la valeur critique de t devient 9,9 et on ne peut rejeter l'hypothèse d'égalité.

5.1.2. Comparaison de moyennes de deux séries de résultats

Comme pour le cas précédent, il existe de nombreux tests. Seul est décrit ici le test t dans le domaine de validité suivant :

- les populations doivent être normales ou les effectifs doivent être élevés (≥ 30),
- leur variance doit être égale et les mesures doivent être indépendantes.

En notant \bar{x}_1 et \bar{x}_2 les moyennes des 2 populations d'effectifs respectifs n_1 et n_2 , le test employé s'écrit :

$$H_0 : \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0$$

$$t_{obs} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \tag{15}$$

Si $t_{obs} > t_{1-\alpha/2}^{n_1+n_2-2}$: rejet de H_0 au risque α

où t s'exprime avec $n_1 + n_2 - 2$ ddl et s représente une estimation de l'écart-type commun aux deux populations :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 1} = \frac{\{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2\}}{n_1 + n_2 - 1} \tag{15'}$$

Exemple – Une analyse d'azote dans un sol par la méthode Kjeldhal sur un même échantillon avec deux variantes du protocole opératoire a donné les résultats suivants en $g\ kg^{-1}$:

série 1 : 1,19 1,16 1,18 1,18 1,20 1,15 1,27
 série 2 : 1,28 1,26 1,30 1,21 1,21

Y a-t-il une différence systématique entre les deux protocoles, en supposant réunies les conditions de validité pour l'application du test 15 ?

Série	\bar{x}	s	s^2	n	$(n - 1)s^2$
1	1,19	0,036	0,0013	7	0,079
2	1,25	0,041	0,0017	5	0,067
$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = -0,6$				$s^2 =$	0,015
				$s =$	0,038

$$d'où\ t = \frac{-0,06}{0,038 \sqrt{\frac{1}{7} + \frac{1}{5}}} = -2,8$$

Pour $7 + 5 - 2 = 10$ ddl, la table de Student (annexe 4) donne au risque $\alpha = 0,05 : t = 2,23$

Au niveau de confiance 95 %, l'hypothèse H_0 d'égalité des moyennes est refusée. Un biais est détecté entre les deux protocoles expérimentaux.

5.1.3. Comparaison de résultats sur différents échantillons

Chaque échantillon est déterminé selon la procédure 1 et la procédure 2 et on estime la différence entre les n paires de résultats procédure 1 – procédure 2. Chaque différence suivant une loi normale centrée, on estime si la moyenne des différences par paire est égale à 0, soit :

$$H_0: \bar{x}_d = 0$$

$$t_{obs} = \frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{s_d} \quad (16)$$

$$\text{Si } |t_{obs}| > t_{1-\alpha/2}^{n-1} : \text{rejet de } H_0 \text{ au risque } \alpha$$

où n = nombre de paires de résultats,

\bar{x}_d et S_d = estimations de la moyenne et de l'écart-type des différences.

La valeur absolue de t observée est comparée à la valeur théorique des tables.

Exemple – On désire comparer deux techniques de dosage de l'azote dans les sols : la méthode Kjeldahl et la méthode CHN par combustion (Cf. chapitre 2.9). La comparaison porte sur six échantillons de teneurs diverses. Y a-t-il une différence systématique entre les deux méthodes ?

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Échantillon	N-Kjeldahl	N-CHN	Différence
1	0,40	0,39	0,01
2	4,39	4,37	0,02
3	3,31	3,60	- 0,29
4	1,41	1,39	0,02
5	3,11	3,20	- 0,09
6	1,29	1,36	- 0,07
		Moyenne	- 0,067
		s	0,119

La formule 16 donne $t = \frac{-0,067 \sqrt{6}}{0,119} = - 1,38$

Pour 5 ddl, le tableau 4 et la table en annexe 4 donnent $t_{0,05} = 2,57$. L'hypothèse de nullité ne peut pas être rejetée. Les résultats semblent équivalents par les deux méthodes.

5.1.4. Biais relatif, biais absolu

Le test de Student sur les paires décrit en 5.1.3 permet de déceler la présence ou non d'une différence globale entre des séries de résultats portant sur les mêmes échantillons. On peut aussi reporter les résultats sur un graphique XY avec sur l'axe des X , ceux de la méthode de référence, sur l'axe des Y , ceux de

la méthode testée. L'intersection fournit les points expérimentaux qui doivent être proches de la bissectrice si les deux méthodes sont équivalentes (Fig. 8).

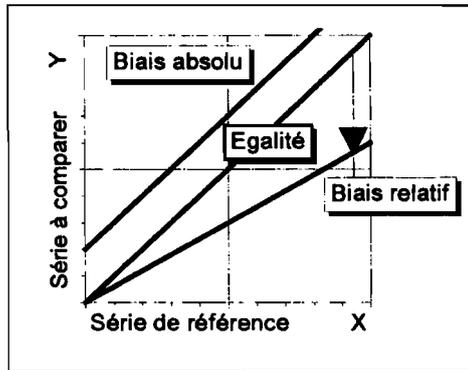


Fig. 8. — Biais relatif, biais absolu.

Une différence indépendante de la concentration indique un biais absolu, sinon un biais relatif. On ajuste la droite de régression $y = a_0 + a_1x + \epsilon$ (Cf. 6.4). Dans le cas où les deux méthodes sont identiques, on doit avoir $a_0 = 0$ et $a_1 = 1$. Soient s_{a0} et s_{a1} , les écarts types liés à la détermination de a_0 et a_1 . On regarde si un biais est soupçonné :

$$-s_{a0} < a_0 < s_{a0} \Rightarrow \text{pas de biais absolu.}$$

$$-s_{a1} < (a_1 - 1) < s_{a1} \Rightarrow \text{pas de biais relatif.}$$

Si un biais est détecté, il faut tester s'il est significatif. On se reportera à 6.4 pour le calcul des intervalles de confiance de a_0 et a_1 .

Exemple – En reprenant l'exemple en 5.1.3 et en portant en X les résultats de N-Kjeldahl, et en Y les résultats de N-CHN, l'ajustement fournit :

$$\begin{array}{ll} a_0 = 0,0095 & s_{a0} = 0,0101 \\ a_1 = 1,025 & s_{a1} = 0,038 \end{array}$$

On a donc :

$$-0,101 < 0,0095 < 0,101 \Rightarrow \text{pas de biais absolu}$$

$$-0,038 < (1,025-1) < 0,038 \Rightarrow \text{pas de biais relatif}$$

Les résultats étaient prévisibles dans ce cas étant donné celui du test de Student par paires en 5.1.3.

5.2. Tests de répétabilité

En langage statistique, on emploie les tests de comparaison de variance. Ici aussi, il existe de nombreux tests : test de Fisher-Snedecor, test de Cochran, test de Hartley, test des étendues... Ces tests sont nécessaires en chimie analytique pour comparer la répétabilité (et non plus la justesse comme en 5.2) entre laboratoires, opérateurs, séries de mesures, etc. Ils doivent aussi être effectués en préalable à des tests de justesse, étude de causes d'erreur, etc. lorsque les conditions de validité de ces derniers demandent des variances égales. Seul le test F de comparaison de variance est décrit ici.

Soient deux populations de variances s_1^2 et s_2^2 estimées avec des effectifs n_1 et n_2 . En reportant au numérateur la plus grande de ces variances, on utilise la variable :

$$F_{(n_1-1, n_2-1)} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (17)$$

L'hypothèse nulle testée est que les deux populations ont des variances égales. Si l'hypothèse est vraie alors le rapport des variances est proche de 1. La variable F observée sera comparée à celle des tables de Fisher-Snedecor pour $(n_1 - 1)$ et $(n_2 - 1)$ degrés de liberté selon le niveau de confiance choisi. Si l'une des méthodes est une méthode de référence, on utilise un test unilatéral; ceci signifie qu'il n'y a aucune possibilité que la variance testée soit plus précise que la méthode de référence; on teste seulement si la variance étudiée peut être du même ordre que la méthode de référence. Dans le cas contraire où aucune hypothèse ne peut être émise sur les variances, on utilise un test bilatéral.

Exemple 1 – En reprenant l'exemple du tableau 1, on désire tester la répétabilité du laboratoire 1 par rapport au laboratoire 4.

Pour 7 déterminations dans chaque cas, on a les variances (formules 2 et 2') :

laboratoire 1 : 0,0714

laboratoire 4 : 0,0295

D'où $F = 714/295 = 2,42$

Au risque de 5 % pour un test bilatéral avec $(n_1 - 1) = (n_2 - 1) = 6$, la table F (annexe 4) donne une valeur critique pour $F = 5,82$. On ne peut donc pas refuser l'hypothèse d'égalité des variances. Les répétabilités des deux laboratoires sont équivalentes.

Exemple 2 – Que devient le test de l'exemple 1 lorsqu'on considère le laboratoire 1 comme un laboratoire de référence ?

On considère cette fois un test unilatéral, au risque de 5 %. La table F (annexe 4) donne une valeur critique $F = 4,28$. La valeur trouvée étant encore inférieure à cette valeur critique, on ne peut refuser l'hypothèse d'égalité. La répétabilité du laboratoire 1 est aussi bonne que celle du laboratoire de référence.

5.3. Détection des erreurs grossières

La détection des erreurs systématiques (5.1) et des erreurs aléatoires (5.2) ne tient pas compte du troisième type d'erreur, évoqué en 2, qui a souvent une grande incidence sur le résultat de mesure; ce sont les erreurs grossières représentées par des chiffres de valeur inattendue qui apparaissent comme aberrants dans la distribution (en anglais *outliers*). Ces erreurs peuvent être entièrement dues à l'opérateur (transcription erronée d'un résultat par exemple) ou à une défaillance des systèmes de mesures. Dans ce cas, il faut savoir les détecter et les éliminer. Elles peuvent aussi ne pas être des erreurs et il faut toujours être prudent dans leur élimination. Par exemple, si l'on dose de l'or dans des sols de régions aurifères, avec des prises d'essai faibles, la distribution de cet élé-

ment dans le sol broyé (Cf. 6.3 ci-dessous) est telle que l'on peut effectuer 30 dosages avec une faible erreur aléatoire et une moyenne de résultats faible. Puis un 31^e dosage va donner un résultat 50 fois plus fort. Les tests vont indiquer que ce résultat de mesure est aberrant. Pourtant, c'est l'élimination de cette valeur qui constituerait une aberration. En effet, l'or apparaît souvent sous forme de micropépites dans les sédiments et les roches. Tant que l'échantillon prélevé ne contient pas de micropépite, les résultats de mesure sont assez faibles; la présence d'une micropépite dans un échantillon va brusquement indiquer l'importance de la présence d'or. Le même raisonnement est valable pour d'autres mesures. Dans le dosage du carbone, si les échantillons ne sont pas très bien préparés, le fait que l'on prélève ou non un fragment végétal peut fausser de manière importante le résultat de mesure (facteur 2 par exemple).

Dans la recherche des valeurs aberrantes, on vérifie si ces valeurs s'écartent significativement de la distribution, en supposant généralement que cette distribution est normale. Si cette hypothèse n'est pas vérifiée, des résultats qui pourraient paraître aberrants, ne le sont peut-être pas.

Un des tests les plus employés est le test de Dixon, dont nous donnons ici la formulation CEA (1986). Soient $x_1, x_2, \dots, x_{n-2}, x_{n-1}, x_n$ les résultats triés en ordre croissant de la population X , d'effectif n . Selon que le résultat douteux est le plus faible x_1 ou le plus fort x_n et que n est supérieur ou non à 10, la fonction discriminante est exprimée par r_1 ou r_2 , comme suit :

	x_1 douteux	x_n douteux
$n \leq 10$	$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$r_1 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
$n > 10$	$r_2 = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$r_2 = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

(18)

Si la valeur de r_1 ou r_2 trouvée excède la valeur critique donnée par les tables de Dixon, la valeur suspecte peut être considérée comme aberrante, et éventuellement rejetée.

Exemple – La valeur suspecte de 24,8 g kg⁻¹ de carbone fournie par le laboratoire 5 (tableau I) peut-elle être considérée comme aberrante? On a $n \leq 10$ et x_n douteux. L'équation 18 correspondante donne :

$$Q = [24,8 - 21,8]/(24,8 - 21,3) = 0,86$$

Pour un effectif de 7, la table de Dixon (Annexe 4), avec une probabilité de 0,05, fournit la valeur critique $r_1 = 0,507$. La valeur suspecte peut donc être considérée comme aberrante avec un risque d'erreur inférieur à 5 %.

5.4. Diagrammes de contrôle

Ces diagrammes sont importants pour contrôler la qualité des mesures dans le temps. Le laboratoire va disposer d'un échantillon témoin qui sera analysé périodiquement à chaque grande série d'analyses. Il est bon d'avoir au préalable

testé la normalité de la distribution des mesures de cet échantillon témoin, et de connaître précisément la valeur espérée μ et l'écart-type σ associés à cette valeur. Si n est le nombre de répétitions de l'échantillon témoin, la formule de l'intervalle de confiance pour une distribution normale (7), indique qu'approximativement 95 % des moyennes des échantillons de contrôle doivent se trouver à l'intérieur de l'intervalle $\mu \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$ et approximativement 99,7 % dans l'intervalle $\mu \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$.

L'objet des diagrammes de contrôle est d'indiquer graphiquement une évolution éventuelle des valeurs de l'échantillon témoin en fonction du temps, de façon que la nécessité d'une correction puisse être détectée le plus rapidement possible. La figure 9 représente un type de diagramme de contrôle : le diagramme de Shewhart.

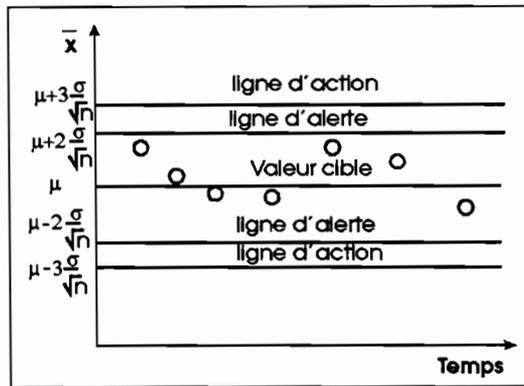


Fig. 9. — Diagramme de Shewhart. La ligne $\bar{x} = \mu$ est la valeur cible; les lignes

$\bar{x} = \mu \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$ représentent les lignes d'alerte inférieures et supérieures, les lignes

$\bar{x} = \mu \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$ sont les lignes où l'on doit exercer une action.

Si les valeurs du témoin dépassent l'une des lignes d'action, il n'y a plus que trois chances sur mille que le processus soit encore sous contrôle. Il faut alors stopper les analyses et vérifier d'où vient l'erreur. Si une valeur arrive entre une ligne d'alerte et la ligne d'action correspondante, il y a 5 % de chance que le processus soit encore sous contrôle. On peut poursuivre les analyses avec un nouveau témoin; si ce dernier dépasse encore une ligne d'alerte, il faut également stopper la série, même si la ligne d'action n'est pas franchie.

Les diagrammes sont utiles non seulement pour contrôler l'évolution dans le temps de la justesse des analyses, mais aussi leur précision. Dans ce cas, au lieu de suivre l'évolution de la valeur moyenne du témoin, on suivra l'évolution de son écart-type.

Il existe des méthodes plus efficaces que le diagramme de Shewhart, pour déceler des changements dans un processus le plus tôt possible, avant d'arriver à la ligne d'alerte. Le lecteur se reportera aux techniques de contrôle de qualité dans la bibliographie en annexe.

6. Étude des causes d'erreur

6.1. Cas général

Les opérations chimiques sont complexes. À chaque étape, depuis l'échantillonnage initial jusqu'au résultat final, peut être introduite une erreur prépondérante sur la qualité de ce résultat. Rechercher les causes d'erreur revient à décomposer le protocole général d'analyse en différentes opérations avec un certain nombre de répétitions pour chacune de ces opérations. Il faut donc établir des plans d'expérience.

Il faut ensuite procéder à l'acquisition des résultats correspondant au plan d'expérience puis à l'analyse de ces résultats, pour déceler quelle opération élémentaire intervient le plus sur la qualité de l'analyse. La technique généralement employée s'appelle l'*analyse de variance*. Les techniques des plans d'expérience et de l'analyse de variance, ne se limitent pas, en physico-chimie analytique, à l'étude des causes d'erreur. Elles représentent pourtant des outils incontournables dans ce cas.

N'est décrit ci-dessous que le cas d'un seul facteur contrôlé. Ce facteur représente-t-il une source d'erreur prépondérante ou non sur le résultat final? Soient $i = 1, \dots, p$ les modalités associées aux répétitions du facteur contrôlé; soient $j = 1, \dots, q$ les modalités des autres facteurs (non contrôlés). Pour simplifier, on suppose ici que q est constant pour chaque niveau i , mais cette condition n'est pas indispensable. Généralement, pour les analyses physico-chimiques, on aura $q < p$, le facteur contrôlé étant supposé fournir l'erreur prépondérante. Après des choix judicieux de p et q , le plan d'expérience est établi comme sur le tableau 5

Tableau 5. Plan d'expérience pour l'étude d'une cause d'erreur.

Numéro	i	j	mesures x
1	1	1	x_{11}
2	1	j	x_{1j}
...	1	q	x_{1q}
...	...		
...	i	1	x_{i1}
...	i	j	x_{ij}
...	i	q	x_{iq}
...	...		
...	p	1	x_{p1}
...	p	j	x_{pj}
pq	p	q	x_{pq}

Le nombre total de mesures à effectuer est pq . Afin de pallier l'effet de la variation au cours du temps de certains facteurs non contrôlés, il est recommandé d'effectuer les mesures dans un ordre aléatoire de leur numéro (tableau 5) *i.e.* de randomiser les mesures. Après la collecte des données correspondant au plan d'expériences, il faut procéder à leur traitement par une analyse de variance, correspondant à la représentation graphique de la figure 10.

La variance (équation 2) se définit au moyen de la somme des carrés des distances entre chaque mesure et leur moyenne. L'analyse de variance se définit de manière tout à fait analogue. La variance totale est exprimée par la somme des carrés totale (*SCT*) de chaque mesure par rapport à la moyenne générale :

$$SCT = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q (x_{ij} - \bar{x})^2 \quad (19)$$

Soit \bar{x}_i la moyenne pour chacune des modalités du facteur contrôlé i . La distance *SCT* peut maintenant se décomposer en deux termes. Le premier terme (*SCF*) exprime la variabilité du facteur contrôlé par rapport à la moyenne générale :

$$SCF = \sum_{i=1}^p q(\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (20)$$

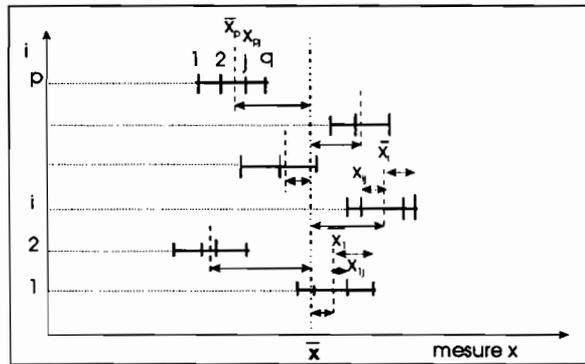


Fig. 10. — Représentation graphique des résultats pour la recherche d'une cause d'erreur par l'analyse de variance.

Le second terme (*SCR*) exprime le reste de la variabilité ou variabilité résiduelle, par la somme des carrés des distances entre chaque valeur et la moyenne à chaque niveau du facteur contrôlé :

$$SCR = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (21)$$

On peut aussi trouver *SCR* par la relation $SCR = SCT - SCF$. Par analogie avec les deux expressions de la variance (2) et (2'), les équations (19) à (21) peuvent aussi être exprimées différemment pour simplifier les calculs; les

autres expressions ne facilitant pas la compréhension du raisonnement, ne sont pas indiquées ici. Comme pour la variance (2), il reste à diviser ces sommes de carrés par le nombre de degrés de liberté (ddl) associé à chaque détermination. *SCT* utilise qp valeurs avec une relation entre elles, la moyenne générale; on aura donc $ddl = qp - 1$. Le terme *SCF* utilise p valeurs avec une relation, d'où $ddl = p - 1$. Le terme résiduel utilise qp valeurs avec p relations entre elles. On aura donc $ddl = qp - p$. On a donc, comme pour les sommes de carrés : $ddl = ddl + ddl$. La division de chaque somme de carrés par le nombre de degrés liberté associé fournit *SCFm*, *SCRm* et *SCTm* (tableau 6), appelés carrés moyens.

L'hypothèse à tester est «les moyennes \bar{x}_i sont égales», ce qui équivaut à «le facteur contrôlé n'a pas une influence prépondérante par rapport aux facteurs non contrôlés sur la justesse du résultat d'analyse». On conçoit que plus l'influence du facteur contrôlé sera importante, plus le rapport $F = SCFm / SCRm$ sera grand. Pour le niveau de confiance choisi, la table F de Fisher-Snedecor (annexe 4) fournit la valeur critique de F. Lorsque F trouvé (tableau 6) est supérieur à cette valeur critique, on doit refuser l'hypothèse d'égalité.

Le résultat du test permet d'orienter l'opérateur vers les efforts prioritaires à entreprendre pour améliorer la qualité. Le test oriente également le calcul à prendre en compte pour une meilleure estimation de la moyenne générale et de son intervalle de confiance.

Tableau 6. Analyse de variance pour l'étude d'une cause d'erreur.

	Somme des carrés	ddl	Carrés moyens	F
Modèle	<i>SCF</i> (20)	$p - 1$	$SCFm = SCF / (p - 1)$	$F = \frac{SCFm}{SCRm}$
Résidu	<i>SCR</i> (21)	$qp - p$	$SCRm = SCR / (qp - p)$	
Total	<i>SCT</i> (19)	$qp - 1$	variance	

1) Si l'effet du facteur n'a pas été mis en évidence

La moyenne générale est estimée comme formule (1) par :

$$\bar{x} = \frac{\sum_i \sum_j x_{ij}}{qp} = \frac{\sum_i q_i \bar{x}_i}{qp} \tag{22}$$

Les limites de l'intervalle de confiance au niveau de probabilité $(1 - \alpha)$ sont donc :

$$\bar{x} \pm \sqrt{\frac{SCTm}{qp}} t_{1-\alpha/2} \tag{23}$$

avec t défini pour $(qp - 1)$ ddl.

2) Si l'effet du facteur a été mis en évidence
(cas d'un même nombre de répétitions q_i)

La valeur vraie est encore estimée par la moyenne générale (22). Les limites de l'intervalle de confiance, au niveau de probabilité $(1 - \alpha)$ sont définies par :

$$\bar{x} \pm \sqrt{\frac{SCFm}{qp}} t_{1-\alpha/2} \quad (24)$$

avec t défini pour $(p - 1)$ ddl.

Si l'effet du facteur a été mis en évidence, dans le cas de nombres de répétitions q_i différents, le calcul précis des meilleures estimations de la moyenne et de son intervalle de confiance sont plus complexes. Ils font intervenir des coefficients de pondération inversement proportionnels à $\sigma_{x_i}^2$ (Cf. bibliographie en annexe).

Validité des tests

Les populations X_i doivent être normales, de variances égales (Cf. 5.2) et les mesures doivent être indépendantes.

Exemple – Le dosage des polysaccharides dans les sols, nécessite les opérations suivantes :

- hydrolyse acide pour libérer les sucres,
- dosage des sucres libérés par colorimétrie.

On désire tester si, dans des conditions fixées, l'hydrolyse introduit une erreur prépondérante par rapport aux autres facteurs non contrôlés, essentiellement la mesure colorimétrique. On suppose le dosage suffisamment connu pour admettre la normalité des distributions et l'homogénéité de leurs variances.

On effectue 6 hydrolyses ($p = 6$) et 2 mesures colorimétriques sur chaque hydrolysate ($q = 2$). Le plan d'expériences est reporté dans le tableau 7. Les résultats de mesures, obtenus après randomisation des numéros d'essai puis réarrangement dans le plan expérimental sont également indiqués tableau 7 (signal du spectromètre en unité arbitraire)

Tableau 7. Exemple de plan expérimental pour le dosage des sucres des sols, et résultats de mesures correspondantes en unités arbitraires.

Plan d'expériences			Mesure
Essai	i	j	
1	1	1	120
2	1	2	112
3	2	1	118
4	2	2	109
5	3	1	109

Plan d'expériences			Mesure
Essai	<i>i</i>	<i>j</i>	
6	3	2	105
7	4	1	121
8	4	2	97
9	5	1	118
10	5	2	101
11	6	1	107
12	6	2	122

Les équations (19), (20) et (21) fournissent :

$$SCT = 752,9$$

$$SCF = 127,4$$

$$SCR = 625,5$$

On vérifie que $SCT = SCF + SCR$. On a $p = 6$ et $q = 2$. D'où $ddl = qp - 1 = 11$, $ddlf = 5$, $ddlr = 6$. On vérifie encore que $ddl = ddf + ddr$. Finalement, le tableau d'analyse de variance (tableau 6) fournit ici :

Cause d'erreur	SC	ddl	SCm	F
Hydrolyse	127,4	5	25,5	0,24
Autre	625,5	6	104,3	
Totale	752,9	11	68,5	

Au niveau de probabilité 0,95, la table de Fisher-Snedecor (annexe 4) fournit la valeur critique :

$$F_{(5,6)} = 4,39$$

On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse d'égalité des moyennes. L'hydrolyse n'induit pas une erreur prépondérante par rapport aux facteurs non contrôlés, essentiellement la mesure spectrométrique. L'erreur résiduelle étant supérieure à celle provenant de l'hydrolyse, il faudra faire porter les efforts vers l'amélioration de la mesure spectrométrique pour améliorer la qualité de ce dosage.

Les équations (22) et (23) donnent les estimations de la moyenne et de son intervalle de confiance. Au niveau de confiance 95 %, la table de Student (annexe 4) donne $t_{0,975}^{11} = 2,20$. D'où on tire :

$$\bar{x} = 111,6 \pm \sqrt{\frac{68,5}{12}} \cdot 2,20 = 111,6 \pm 5,3$$

6.2. Erreur d'échantillonnage sur le terrain

L'échantillonnage comprend deux grandes phases, décomposables elles-mêmes en opérations élémentaires : les prélèvements sur le terrain (Cf. chapitre 1.1) et la préparation des échantillons au laboratoire (Cf. chapitre 1.3). La plupart du temps, la variabilité la plus grande par rapport aux phénomènes à observer provient d'abord de la qualité des prélèvements sur le terrain, puis de la préparation des échantillons et enfin des différentes opérations analytiques.

Si s_e^2 et s_a^2 désignent respectivement la variance provenant de l'échantillonnage et de l'analyse, la variance sur le résultat peut être estimée par : $s_e^2 + s_a^2$.

Si la méthode analytique est connue, la connaissance de s_a^2 permet de calculer la variance d'échantillonnage à partir de la variance de la somme. Pour une précision acceptable, on peut adopter le principe suivant :

$$s_e \leq 3 s_a \quad (25)$$

En effet, en cas d'égalité de la relation (25), on a $s_a = \frac{s_e}{3}$, d'où

$s_{totale}^2 = \frac{s_e^2}{9} + s_e^2$, soit : $s_{total} = 1,05 s_e$. L'écart-type de la méthode analytique intervient pour moins de 5 % dans l'écart-type total. On voit donc qu'il ne sert plus à rien d'améliorer la technique analytique avant d'avoir perfectionné l'échantillonnage.

La qualité des prélèvements sur le terrain est fortement liée à la connaissance plus ou moins poussée ou intuitive de la couverture pédologique pour définir par exemple des zones homogènes dans deux ou trois dimensions (Cf. chapitre 1.1). On pourra trouver une aide pour cela dans la réalisation de divers tests de terrain (Cf. chapitre 1.2). La panoplie des statistiques classiques, comprenant les méthodes décrites ci-dessus et d'autres techniques, sera également d'un grand secours pour l'interprétation de premiers tests ou résultats de mesure.

Cependant, dans le cas où les variables mesurées sont dépendantes dans l'espace, les statistiques classiques ne sont plus un outil suffisant. Ne prenant pas en compte l'organisation spatiale, elles peuvent avoir tendance à surestimer l'erreur. La teneur d'un échantillon peut dépendre de la position géographique qu'il occupe par rapport à ses voisins. La méthode pour définir les dépendances dans l'espace est tirée de la théorie des variables régionalisées développée au début des années 1960. Une variable régionalisée est en fait une fonction $Z(x_i)$, définie en tout point x_i de coordonnées (x_u, x_v, x_w) dans l'espace à trois dimensions.

Elle peut être très irrégulière et possède deux caractéristiques : 1) une caractéristique aléatoire locale, 2) une caractéristique structurée dans l'espace.

Dans le vaste domaine de la géostatistique, seul le principe de l'établissement d'un semi-variogramme est abordé ci-dessous car il constitue un outil utile à l'amélioration de l'échantillonnage sur le terrain, et concerne directement la qualité des analyses.

Soit un échantillonnage effectué selon une grille ou un protocole fixé sur le terrain (zigzag sur espace rectangulaire, zigzag sur espace triangulaire...) de telle façon que l'on ait m couples de points distants de h . L'hypothèse intrinsèque de stationnarité d'ordre 2 sur les accroissements indique : 1) l'espérance des accroissements ne dépend pas de x , $E[Z(x+h) - Z(x)] = 0$ quels que soient x et h , 2) les accroissements ont une variance finie, liée à h et indépendante de x , $VAR[Z(x) - Z(x+h)] = 2\gamma(h)$. La fonction $\gamma(h)$ est appelée semi-vario-gramme. Son estimation est réalisée par :

$$s^2(h) = \frac{1}{2m_j} \sum_{i=1}^{m_j} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \tag{26}$$

où m_j est le nombre de couples de points associé aux différentes valeurs de h . Les estimations par la formule (26) peuvent être représentées graphiquement (Fig. 11). Lorsque la semi-variance à la distance $h = 0$ n'est pas négligeable, elle représente la variabilité locale de la propriété et donc de l'échantillonnage ; on dit parfois qu'on a un effet de pépité. La distance à laquelle les échantillons ne sont plus corrélés entre eux et deviennent indépendants, est appelée la portée (*range*).

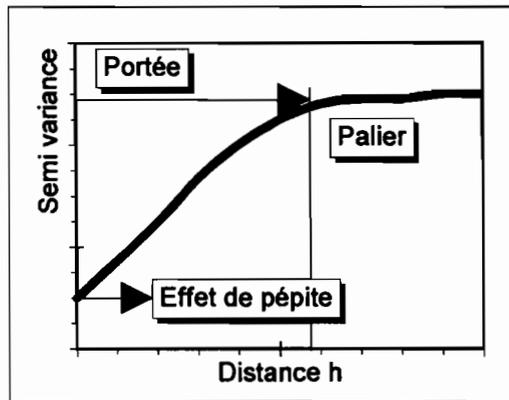


Fig. 11. — Semi-vario-gramme typique.

Les semi-vario-grammes calculés par (26) peuvent être ajustés à différents modèles (sphérique, exponentiel, non borné) ne comportant pas tous un palier (Cf. bibliographie complémentaire).

Lorsqu'il existe une anisotropie, le semi-vario-gramme n'est plus le même dans chaque direction. Les semi-vario-grammes ne seront valides que dans une direction du transect.

Exemple – Des mesures (fictives) de densité apparente ont été effectuées à intervalles réguliers de 10 m sur un transect de 100 m. Les résultats sont les suivants :

- 1,4
- 1,3
- 1,4
- 1,4
- 1,4

1,5
1,6
1,5
1,6
1,5
1,5

Calculer le semi-variogramme.

La formule (26) donne pour la classe 1 (10 m d'espacement des échantillons) :

$$[(1,4 - 1,3)^2 + (1,3 - 1,4)^2 + (1,4 - 1,4)^2 + \dots + (1,5 - 1,5)^2]/(2 * 10) = 0,0035$$

et pour la classe 2 (20 m d'espacement) :

$$[(1,4 - 1,4)^2 + (1,3 - 1,4)^2 + (1,4 - 1,4)^2 + \dots + (1,6 - 1,5)^2]/(2 * 9) = 0,0039$$

Finalement les résultats sont reportés dans le tableau 8. Sans modéliser le semi-variogramme, on voit que la portée, soit la distance où les densités apparentes ne sont plus corrélées entre elles, est située entre 60 et 70 m.

Tableau 8. Détermination de la semi-variance de densités apparentes.

Classe	nombre de paires d'observations	h(m)	Semi-variance
1	10	10	0,0035
2	9	20	0,0039
3	8	30	0,0056
4	7	40	0,0100
5	6	50	0,0133
6	5	60	0,0140
7	4	70	0,0150
8	3	80	0,0150

6.3. Erreur d'échantillonnage au laboratoire

Après son prélèvement sur le terrain, l'échantillon est reçu au laboratoire où il subit des opérations de séchage, broyage, tamisage et partition préalables aux analyses proprement dites. Ces diverses opérations représentent des sources d'erreur de justesse, en raison des transformations physiques et chimiques que l'on fait subir à l'échantillon. Ces erreurs peuvent dans certains cas, gravement perturber les résultats analytiques; elles ont été évoquées au chapitre 2.3.

Il existe une autre erreur, de type aléatoire, inhérente à l'échantillonnage des matériaux solides, que l'on peut modéliser. Les solides sont toujours hétérogènes; on peut concevoir que plus un solide sera broyé finement, plus l'hétérogénéité sera réduite; c'est même la raison qui conduit à toujours broyer l'échantillon préalablement au sous-échantillonnage analytique. La figure (12) schématise un échantillon agrandi du matériau solide broyé. La plupart des éléments ou composés ne sont pas répartis uniformément dans les grains de pou-

dre. Dans des cas extrêmes, certains grains (noirs figure 12) contiendront l'élément à doser, d'autres pas. Dans d'autres cas, la concentration sera simplement plus grande dans les grains noirs que dans les grains blancs. On conçoit donc, que l'erreur d'échantillonnage sera d'autant plus faible qu'on prélèvera un plus grand nombre de grains au total. Pour une granulométrie donnée du broyage, l'erreur d'échantillonnage sera donc d'autant plus faible que la masse de l'échantillon prélevé sera importante (en supposant aussi un prélèvement effectué de façon aléatoire, Cf. chapitre 1.3).

On peut concevoir que la variance associée à des échantillons de 10 g (s_{10}^2) sera 10 fois plus faible que celle associée à des échantillons de 1 g (s_1^2); celle d'échantillons de 100 g (s_{100}^2), 10 fois plus faible que pour des échantillons de 10 g ou 100 fois plus faible que pour des échantillons de 1 g. Formulé autrement si s_M^2 est la variance due à l'échantillonnage pour une prise d'essai M et K une constante pour le matériau étudié, on peut écrire :

$s_1^2 = 10 s_{10}^2 = 100 s_{100}^2 = M s_M^2 = K$. En multipliant, les deux derniers membres par $\frac{10^4}{\bar{x}^2}$, on aboutit finalement à :

$$M (CV)^2 = k_e \tag{27}$$

où CV représente le coefficient de variation ou écart-type relatif en % (3) et k_e

la constante d'échantillonnage pour le matériau donné, telle que $k_e = \frac{10^4}{\bar{x}^2} K$.

La formule (27) montre que k_e peut être défini pour chaque dosage, comme la masse de matériau solide à prélever pour obtenir un coefficient de variation $CV = 1\%$. Le modèle (27) constitue la première approximation de l'échantillonnage des matériaux solides. Il suppose qu'un seul niveau d'hétérogénéité soit observé, que le broyage, tamisage, partition soient homogènes... On pourrait penser qu'un broyage extrêmement poussé permette de minimiser k_e . En fait, dans les poudres très fines, les forces du type électrostatique engendrent parfois l'apparition d'hétérogénéités secondaires. Il est de toute façon aisé de vérifier le suivi ou non du modèle (27) pour un matériau donné en effectuant plusieurs déterminations de CV pour différentes prises d'essai M . La bibliographie fournit également des modèles plus complexes dans le cas où l'équation (27) n'est pas suivie.

Exemple 1 – Les données des exemples 1 et 2 sont tirées de Gavinelli (1991) et concernent des analyses de carbone d'un échantillon témoin de sol.

On effectue 10 analyses de carbone avec un analyseur *CHN LECO 600* (Cf. chapitre 2.9) sur 10 prises d'essai de 250 mg du même lot de sol broyé à 200 μm . On trouve $\bar{x} = 36,8 \text{ g kg}^{-1}$, $s = 0,4$ et $CV = 1,09$. Calculer k_e .

La formule 27 donne $k_e = 250 \times 1,09^2 = 297 \text{ mg}$.

Pour une précision de 1 %, il faudra en première approximation une prise d'essai de 300 mg du matériau étudié.

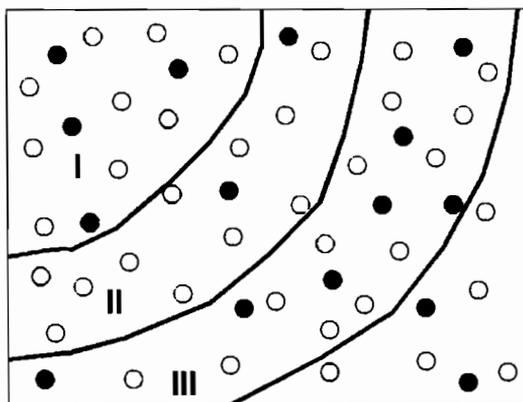


Fig. 12. — Représentation schématique d'un échantillon de sol broyé : • = particule contenant l'élément ou composé à doser, o = autre particule de la matrice; I, II, III = prélèvements d'échantillons de taille croissante.

Exemple 2 – Pour tester le modèle sur ce matériau, on poursuit l'expérience de l'exemple 1 avec des séries de 10 répétitions pour différentes valeurs de la prise d'essai. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9. Modéliser l'erreur d'échantillonnage.

Le but est d'exprimer $CV = f(M)$. L'équation (27) se transforme en $\text{Log}(CV) = 0,5 \text{ Log } k_e - 0,5 \text{ Log } M$.

Tableau 9. Erreur de précision en fonction de la prise d'essai pour l'analyse de C d'un échantillon témoin.

Prise mg	\bar{x} g kg ⁻¹	S g kg ⁻¹	CV %
20	23,5	9,3	39,57
45	34,8	6,4	18,39
100	35,3	1,5	4,25
150	34,2	0,9	2,63
200	36,7	0,5	1,36
250	36,8	0,4	1,09

On se propose donc d'étudier l'ajustement $\text{Log } CV = f(\text{Log } M)$ qui devrait être une droite de pente égale à $-0,5$ si l'équation (27) est vérifiée. L'ajustement trouvé (Fig. 13) est très proche d'une droite (coefficient de détermination $R^2 = 0,99$). Cependant, le modèle n'est pas exactement celui de l'équation (27) car la pente est de $-1,47$ au lieu de $-0,5$. L'équation trouvée permet de préciser la valeur de $k_e = 274$ mg. La prise d'essai pour 1 % d'erreur peut donc être légèrement inférieure à 300 mg (valeur trouvée en 1).

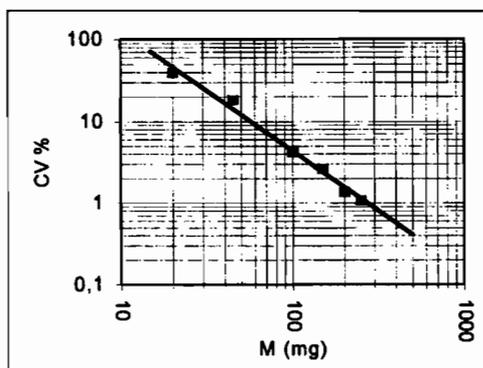


Fig. 13. — Modélisation de l'erreur de précision en fonction de la prise d'essai : dosage du carbone dans un échantillon témoin de sol.

6.4. Étalonnage et erreur associée

6.4.1. Droite d'étalonnage

L'étalonnage est une opération incontournable en physico-chimie analytique quantitative. Il existe plusieurs manières de réaliser un étalonnage. La technique la plus répandue consiste à réaliser les mesures sur des étalons de teneur (ou autre propriété mesurée) connue. Le signal de mesure est ensuite reporté graphiquement en fonction de la teneur (ou autre propriété mesurée) pour chaque étalon. Ceci permet de tracer une courbe d'étalonnage avec comme axe des X la teneur (ou propriété) et comme axe des Y le signal mesuré. La courbe est alors utilisée pour trouver la teneur correspondant au signal mesuré pour l'échantillon inconnu. La plupart du temps, on cherche à travailler dans des conditions où la courbe observée soit une droite, afin que l'erreur sur la teneur ou propriété mesurée soit la moins dépendante possible de son niveau. Par exemple, un aplatissement des courbes aux teneurs élevées augmente l'erreur sur les déterminations correspondantes. Seul est décrit ici le modèle de la droite d'étalonnage classique obtenue par la méthode de régression linéaire des moindres carrés.

Soit X , la matrice contenant la valeur connue de chaque concentration (ou propriété) pour les n étalons de la gamme d'étalonnage. Soit Y le vecteur contenant les mesures correspondantes pour chaque étalon. Soit \hat{Y} le vecteur contenant les estimations de ces mesures par le modèle. Dans le cas où les mesures sont indépendantes de X , l'étalonnage n'est pas possible et on ne peut que trouver un estimateur de Y du type :

$$Y = \mu + \varepsilon \tag{28}$$

On réalise une estimation de μ telle que $E(\varepsilon) = 0$. La plus courante est la moyenne \bar{Y} . Dans le cas où les mesures sont dépendantes de X , on espère trouver un estimateur de Y du type :

$$Y = X \alpha + \varepsilon \tag{29}$$

où α représente la matrice contenant les paramètres du modèle estimé. On doit trouver l'estimateur A de α pour l'ajustement des données Y tel que $E(\varepsilon) = 0$.

L'ajustement est réalisé en minimisant la somme des carrés des résidus (méthode des moindres carrés) représentée par $\mathbf{E}'\mathbf{E}$ où \mathbf{E}' est le transposé du vecteur \mathbf{E} . Si \mathbf{X}' est la matrice transposée de \mathbf{X} , on démontre que la solution est donnée par :

$$\mathbf{X}'\mathbf{X}^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{Y} = \mathbf{A} \quad (30)$$

$\mathbf{X}'\mathbf{X}^{-1}$ est la matrice de variance-covariance. Les termes de la diagonale principale permettent d'estimer la variance associée à chaque paramètre. Les résidus de l'estimation sont représentés par le vecteur :

$$\mathbf{E} = \mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{Y} - \mathbf{X}\mathbf{A} \quad (31)$$

L'illustration des ajustements réalisés est représentée sur la figure 14.

La somme des carrés à minimiser est $\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = S_R$. La variance totale est calculée avec la somme des carrés $S_T = \sum (y_i - \bar{y})^2$. La variance due au modèle est calculée avec $S_M = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ (Fig. 14).

Les calculs donnant toujours un ajustement, il est indispensable de tester sa validité : le modèle choisi (29) permet-il de mieux expliquer \mathbf{Y} qu'en considérant \mathbf{Y} indépendant de \mathbf{X} comme en 28 ? On définit le coefficient de détermination :

$$R^2 = \frac{S_M}{S_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (32)$$

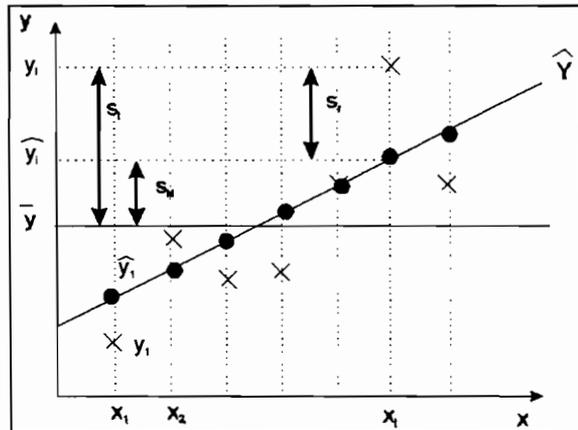


Fig. 14. — Construction d'une droite d'étalonnage.

On conçoit que lorsque toutes les valeurs expérimentales sont sur la droite des valeurs prédites, c'est à dire pour un ajustement parfait, on a $R^2 = 1$. Par conséquent plus R^2 est proche de 1, plus le test est significatif d'une adéquation du modèle avec les données expérimentales. Le test R^2 (32) est souvent fourni après multiplication par 100. Il exprime alors le pourcentage des variations de \mathbf{Y} expliquées par le modèle.

Pour p paramètres estimés (sans la constante) sur les n valeurs Y , on établit également le tableau d'analyse de variance de l'ajustement (tableau 10).

Plus F est élevé, plus l'influence du modèle est grande par rapport au résidu de l'ajustement (Fig. 14). Pour un risque α choisi, les tables de Fisher-Snedecor (annexe 4) donnent la valeur critique de $F(p, n - p - 1)$.

Tableau 10. Analyse de variance de l'ajustement.

Origine de la variation	Somme des carrés	ddl	Carrés moyens	test F
Modèle	$S_M = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p	$V_M = S_M/p$	$\frac{V_M}{V_R}$
Résidu	$S_R = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - p - 1$	$V_R = S_R/(n - p - 1)$	
Totale	$S_T = \sum (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$		

En général les modèles comportent l'estimation de 2 paramètres a_0 et a_1 du modèle $y = a_0 + a_1x$. Cependant dans les étalonnages une valeur $a_0 > 0$ signifie que le signal mesuré ne peut pas être considéré comme nul même lorsque la teneur (ou propriété à mesurer) est nulle. Une valeur $a_0 < 0$ signifie que le signal est nul même lorsque la teneur n'est pas nulle. On aura donc un risque d'erreur systématique aux faibles teneurs, par excès dans le premier cas, par défaut dans le second. Les estimations de a_0 et a_1 sont accompagnées d'estimations de leur écart-type et on peut calculer leur intervalle de confiance. Dans le cas où a_0 peut être considéré comme nul, on aura intérêt à recalculer le modèle selon $y = a x$.

Exemple – En reprenant l'exemple du chapitre 2.4 paragraphe 2.4.2, sur l'étalonnage du potassium par émission de flamme (gamme d'étalonnage comportant 4 solutions étalon de teneurs = 1, 2, 3 et 4 mg L⁻¹, intensités d'émissions correspondantes de 0,27 ; 0,42 ; 0,55 et 0,67).

Pour l'ajustement de deux paramètres la matrice X s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \\ 1 & 3 \\ 1 & 4 \end{bmatrix}$$

Le vecteur résultats Y s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 0,27 \\ 0,42 \\ 0,55 \\ 0,67 \end{bmatrix}$$

La matrice \mathbf{X}^t s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{bmatrix}$$

La matrice $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 4 & 10 \\ 10 & 30 \end{bmatrix}$$

La matrice $\mathbf{X}^t\mathbf{Y}$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1,91 \\ 5,44 \end{bmatrix}$$

La matrice $\mathbf{X}^t\mathbf{X}^{-1}$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1,5 & -0,5 \\ -0,5 & 0,2 \end{bmatrix}$$

La matrice \mathbf{A} des paramètres est donnée par l'équation 30 :

$$\begin{bmatrix} 0,145 \\ 0,133 \end{bmatrix}$$

Les valeurs prédites sont données par $\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{X}\mathbf{A}$:

$$\begin{bmatrix} 0,278 \\ 0,411 \\ 0,544 \\ 0,677 \end{bmatrix}$$

Les résidus sont donnés par \mathbf{E} (31) :

$$\begin{bmatrix} -0,008 \\ 0,009 \\ 0,006 \\ -0,007 \end{bmatrix}$$

On voit que la moyenne des résidus est bien nulle.

La moyenne est $\bar{y} = 0,4775$. Les sommes des carrés associées respectivement à la variance du modèle, la variance résiduelle et la variance totale sont :

$$S_M = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = 0,08845$$

$$S_R = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0,00023$$

$$S_T = \sum (y_i - \bar{y})^2 = 0,08867$$

On vérifie que $S_T = S_M + S_R$

Le coefficient de détermination est donné par (32) : $R^2 = 0,997 = 99,7 \%$

Le tableau 10 devient :

Origine de la variation	Somme des carrés	ddl	Carrés moyens	test F
Modèle	0,08845	1	0,08845	769
Résidu	0,00023	2	0,000115	
Totale	0,08867	3		

Au niveau de confiance de 99 %, la table de Fischer-Snedecor (annexe 4) donne la valeur critique $F(1,2) = 98,5$. La valeur trouvée étant supérieure à ce seuil le modèle d'étalonnage peut être accepté.

L'erreur résiduelle et la matrice de $X^t X^{-1}$ permettent de calculer les écart-types s_A associés à l'estimation de chacun des coefficients, soit :

$$\left| \begin{array}{l} \sqrt{0,000115 \times 1,5} \\ \sqrt{0,000115 \times 0,2} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} 0,01313 \\ 0,004796 \end{array} \right|$$

Ces valeurs permettent de calculer un intervalle de confiance (IC) pour chaque paramètre estimé du modèle $y = a_0 + a_1 x$ par la relation :

$$IC_A = s_A t_{n-2}^{0,975}$$

au niveau de confiance de 95 % pour $n - 2 = 2$ ddl la table de Student en annexe 4 fournit $t = 4,3$. Finalement, l'estimation fournit les paramètres :

$$a_0 = 0,145 \pm 0,056$$

$$a_1 = 0,133 \pm 0,021$$

L'hypothèse de nullité de la constante a_0 doit être refusée pour cet étalonnage. Le signal n'est pas nul pour une teneur nulle en K et les déterminations aux très faibles teneurs risquent d'être faussées par excès. On peut remédier à cet inconvénient (Cf. chapitre 2.4) en choisissant un modèle plus complexe, de type polynomial dans ce cas ; ceci dépasse le cadre du présent exemple.

6.4.2. Erreur associée à la droite d'étalonnage

Après son établissement, la droite d'étalonnage est utilisée pour trouver la concentration d'échantillons inconnus en reportant le signal mesuré depuis l'axe des y pour lire le résultat en concentration sur l'axe des x. Dans le cas où l'équation a été calculée comme en 6.4.1, on peut éventuellement se passer de la représentation graphique. Si y_e est le signal correspondant à l'échantillon inconnu sur l'étalonnage $y = a_0 + a_1 x$, la concentration correspondante est déduite par :

$$x_e = \frac{(y_e - a_0)}{a_1} \tag{33}$$

La formule (33) n'est cependant pas suffisante et ne permet pas une appréciation de l'erreur qui dépend de plusieurs facteurs : mesure de l'échantillon

inconnu, transmission de l'erreur lors du calcul (33), erreur commise sur l'éta-
lonnage. La concentration de l'échantillon inconnu et son intervalle de
confiance sont calculés par :

$$x_e = \frac{y_e - a_0}{a_1} \pm \frac{t_{0,975}^{n-2} \sqrt{V_R}}{a_1} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_e - \bar{y})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (34)$$

Si on utilise la formule (34) pour des échantillons pseudo-inconnus corres-
pondant aux signaux d'éta-
lonnage, on calcule d'une part l'erreur absolue sur
les concentrations connues, d'autre part l'intervalle de confiance pour chaque
concentration (tableau 4, chapitre 2.4). En reportant ces dernières valeurs de
part et d'autre de la droite d'éta-
lonnage, on trace les 2 courbes de confiance
pour la mesure d'un échantillon inconnu (Fig. 2, chapitre 2.4.). Pour éviter les
variations de l'erreur avec la concentration, l'analyste a intérêt à travailler dans
des domaines d'éta-
lonnage linéaire (Cf. 6.4.1). Pourtant, même dans ce cas, on
remarque ici que l'erreur n'est pas constante avec la concentration. Les
courbes de confiance sont des hyperboles de part et d'autre de la droite d'éta-
lonnage. Les mesures les plus précises seront celles correspondant aux concen-
trations situées vers le milieu de la gamme. Aux fortes et faibles teneurs,
l'erreur est augmentée.

Exemple – Poursuivant l'étude de l'exemple en 6.4.1, on désire estimer la con-
centration et l'intervalle de confiance pour des signaux d'intensité d'émission
0,27, 0,42, 0,55, 0,67.

Les résultats de l'exemple 6.4.1 donnent $a_0 = 0,145$, $a_1 = 0,133$, $\bar{x} = 2,5$, $\bar{y} = 0,4775$, $V_R = 0,000115$, $\sqrt{V_R} = 0,010724$, $n = 4$, $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 5$. La table de Student (annexe 4) donne au niveau de confiance 95 % : $t(2) = 4,303$. On trouve $\frac{t \sqrt{V_R}}{a_1} = 4,303 \times 0,010724 / 0,133 = 0,346958$. Les résultats correspon-
dant à l'application de la formule 34 sont reportés dans le tableau 11.

**Tableau 11. Détail du calcul de la teneur en K (33)
et de l'intervalle de confiance (34) pour 4 échantillons inconnus
correspondant aux signaux de l'éta-
lonnage calculé en 6.4.1.**

Mesure	Teneur calculée K mg L ⁻¹	Erreur absolue	$\frac{y_e - \bar{y}}{a_1}$	$\sqrt{\quad}$	IC
0,27	0,94	- 0,06	- 1,5601	1,31788	0,46
0,42	2,07	0,07	- 0,4323	1,134629	0,39
0,55	3,05	0,05	0,54511	1,144303	0,40
0,67	3,95	- 0,05	1,44737	1,291888	0,45

Ces résultats sont ceux indiqués chapitre 2.4 (tableau 4 et Fig. 2).

6.4.3. Méthode des ajouts

Bien que la méthode d'étalonnage décrite en 6.4.1 soit de loin la plus utilisée en chimie analytique, elle n'est pas exempte de critiques dans certains cas. En plus de l'erreur de précision inhérente à cette technique (Cf. 6.4.2), des défauts de justesse peuvent résulter de l'introduction d'une erreur systématique lorsque l'échantillon se trouve dans une matrice complexe susceptible de perturber le dosage de l'élément recherché (Cf. chapitres 2.2 à 2.4, «interférences en spectrométrie» par exemple). Dans ce cas, plusieurs solutions s'offrent à l'opérateur : ajouter un modificateur qui élimine la perturbation, tenter de reconstituer la composition de la matrice dans ses solutions étalons, pratiquer la méthode des ajouts décrite ici.

La méthode des ajouts est généralement plus longue de mise en œuvre que celle de l'étalonnage. Il faut séparer l'échantillon en plusieurs parties égales. À chaque sous-échantillon on ajoute une quantité exactement connue de l'élément à doser, puis on amène toutes les solutions au même volume. La quantité ajoutée est exprimée en concentration par rapport à l'échantillon inconnu initial. On effectue la mesure pour chaque solution. Le signal, reporté graphiquement Fig. 15, peut être modélisé en fonction de l'ajout. Si le phénomène est linéaire, l'équation trouvée est du même type que précédemment soit $y = a_0 + a_1x$ avec une translation de la droite sur l'axe y égale à la valeur du signal de l'échantillon. La teneur initiale correspond alors au signal nul :

$$x = \frac{a_0}{a_1} \tag{35}$$

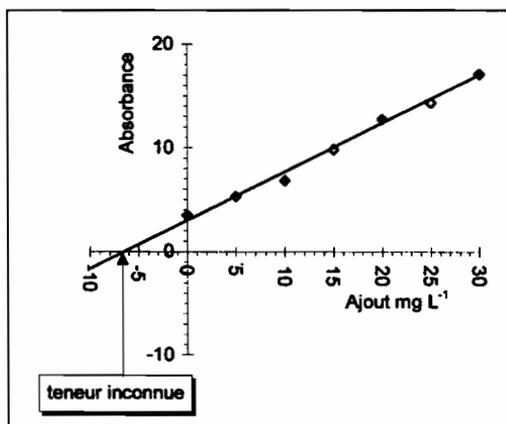


Fig. 15. — Méthode des ajouts.

Exemple. – Un dosage de cuivre solubilisé depuis un sol pollué est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique avec la méthode des ajouts. On note les résultats suivants (données fictives) :

Cu ajouté $\mu\text{g mL}^{-1}$ de la solution échantillon initiale	Signal d'absorbance
0	3,5
10	6,8
20	12,7
30	17,1

Donner la teneur en Cu de la solution échantillon.

L'ajustement $y = a_0 + a_1x$ ($x = \text{ajout}$, $y = \text{signal d'absorbance}$) est réalisé comme en 6.4.1. On obtient :

$a_0 = 3,0200$ et $a_1 = 0,4670$ avec $R^2 = 0,99$. Les valeurs expérimentales et prédites sont reportées sur la figure 15. La teneur de la solution initiale est donc :

$$[\text{Cu}] = 3,02/0,467 = 6,47 \text{ mg mL}^{-1}$$

6.4.4. Erreur associée à la méthode des ajouts

La méthode des ajouts parfois séduisante pour éliminer des effets de matrice, présente le défaut d'être une méthode d'extrapolation, moins précise que les méthodes d'interpolation. L'intervalle de confiance sur la teneur calculée de l'échantillon peut être calculé par la formule :

$$x = \frac{a_0}{a_1} \pm \frac{t_{n-2}^{0,975} \sqrt{V_R}}{a_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}/a_1)^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (36)$$

avec a_0 et a_1 définis en 6.4.3, n le nombre d'ajouts, x_i les teneurs ajoutées, \bar{x} et \bar{y} respectivement la teneur moyenne et le signal moyen des ajouts, V_R la variance résiduelle de l'ajustement (tableau 10).

Exemple 1 – Donner l'intervalle de confiance de la mesure calculée dans l'exemple 6.4.3.

On a $\bar{x} = 15$, $\bar{y} = 10,025$, $n = 4$. Au niveau de confiance 95 %, la table de Student (annexe 4) donne $t(2) = 4,303$. L'analyse de variance associée à la régression fournit $V_R = 0,5715$. La formule (36) donne :

$$x = \frac{3,02}{0,467} \pm \frac{4,303 \times 0,756}{0,467} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{(10,025/0,467)^2}{500}}$$

soit :

$$x = 6,5 \pm 7,5 \mu\text{g mL}^{-1}$$

L'intervalle de confiance étant plus grand que la concentration trouvée, la détermination n'est donc pas possible dans ces conditions. Pour remédier à cela, il faut, soit réaliser les ajouts de manière plus précise (diminution de V_R), soit augmenter le nombre d'ajouts n et on conseille en général au moins 6 ajouts. L'augmentation de n permet de diminuer l'intervalle de confiance par l'intermédiaire de son influence sur plusieurs paramètres : diminution de t , diminution de $1/n$, augmentation de $\sum (x_i - \bar{x})^2$.

Exemple 2 – Pour améliorer le dosage de l'exemple 1, on réalise 3 ajouts supplémentaires correspondant à 5, 10 et 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ qui fournissent les absorbances respectives 5,3 ; 9,8 ; 14,3. Donner la nouvelle valeur de la teneur et de l'intervalle de confiance correspondant.

L'ajustement donne $a_0 = 2,996$ et $a_1 = 0,4621$. La variance résiduelle est 0,2542. On a $n = 7$, $\bar{x} = 15$, $\bar{y} = 9,9286$. Au niveau de confiance 95 %, la table de Student (annexe 4) donne $t(5) = 2,571$. La formule (36) donne :

$$x = \frac{2,996}{0,4621} \pm \frac{2,571 \times 0,5042}{0,4621} \sqrt{\frac{1}{7} + \frac{(9,9286/0,4621)^2}{700}}$$

soit :

$$x = 6,5 \pm 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$$

L'erreur aléatoire est divisée par 3 mais reste forte. Il est possible d'améliorer le dosage par une précision plus grande des ajouts dosés, ce qui peut réduire la variance résiduelle V_R de manière importante.

6.5. Limite de détection

Pourquoi classer la notion de limite de détection parmi les causes d'erreur? Il importe avant tout de rappeler quelques définitions :

– *limite de détection d'une méthode d'analyse* : la plus faible valeur de la teneur à mesurer dont le mode opératoire permette d'affirmer qu'elle n'est pas nulle;

– *essai à blanc* : mesure effectuée dans les mêmes conditions que l'échantillon mais sans sa présence ; si la mesure comprend des opérations chimiques, le blanc comprendra les mêmes opérations avec les mêmes réactifs ; dans d'autres cas, le blanc sera uniquement le bruit de fond de l'appareillage ;

– *limite de dosage* : elle ne doit pas être confondue avec la limite de détection ; il s'agit de la plus faible valeur de la teneur à mesurer qui soit déterminée avec une fourchette d'erreur encore satisfaisante ;

– *sensibilité* : cette notion, souvent également confondue à tort avec la limite de détection, représente le quotient de l'accroissement de la valeur de mesure par l'accroissement de teneur, à l'intérieur du domaine de dosage ; dans le cas d'une droite d'étalonnage (Cf. 6.4.1), il s'agit de la pente a_1 .

La limite de détection est une notion qui devient de plus en plus importante aujourd'hui avec l'augmentation des besoins d'analyses pour l'environnement (dosage de traces de polluants) et les sciences de la planète (géochronologie, rapports isotopiques...). La mise au point de nouveaux appareillages et la recherche méthodologique visent souvent à réduire toujours plus la limite de détection. Il est donc important de classer cette notion parmi les causes d'erreur. Les erreurs provoquées ne sont pas ici d'ordre aléatoire, mais systématique. Leur amplitude est de 100 % : on détecte ou on ne détecte pas l'élément recherché. Le risque d'erreur est de deux types (Fig. 16) : absence de l'élément recherché alors qu'on a détecté sa présence (risque α), présence de l'élément recherché alors qu'on ne l'a pas détecté (risque β).

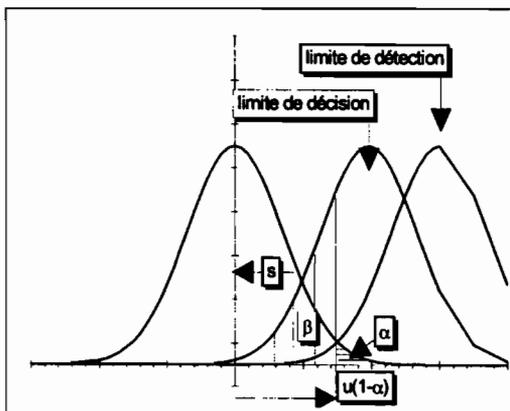


Fig. 16. — Limite de décision et limite de détection.

La détermination pratique de la limite de détection nécessite un certain nombre n_b de répétitions de l'essai à blanc. Soit s_b l'écart-type déterminé pour ce blanc d'après (2) et (2') et y_b le signal du blanc estimé par la moyenne des mesures. Le problème consiste à déterminer à partir de quel seuil de concentration le signal y est-il significativement supérieur à celui du blanc. En ne considérant que le risque α , le problème se ramène à celui de 5.1.2, mais on ne détermine qu'un seuil de détection ou limite de décision (Fig. 16). Il y a plusieurs définitions de la limite de détection. Communément on disait que la limite de détection était la concentration de l'analyte qui donnait un signal égal à $y_b + 2 s_b$. Plus récemment, particulièrement aux États-Unis, on préconise une limite plus large correspondant à $y_b + 3 s_b$. L'inconvénient de ces définitions est de faire intervenir l'écart-type plutôt que l'intervalle de confiance. En France le CEA (1986) préconise :

$$y = y_b + u_{1-\alpha} s_b \sqrt{2} \quad (37)$$

pour le seuil de détection et $y_b + 2 u_{1-\alpha} s_b \sqrt{2}$ pour la limite de détection. La valeur trouvée pour y devra ensuite être exprimée en concentration selon le mode d'étalonnage choisi.

Rappelons qu'il convient de bien définir le milieu sur lequel est déterminée la limite de détection. Sur un essai à blanc, elle peut être décalée par rapport à la limite de détermination dans un milieu différent. La limite de détermination ou de dosage est par définition (Cf. ci-dessus) plus élevée que la limite de détection, l'erreur devenant d'autant plus importante que l'on se situe près de ces limites.

Exemple – On désire calculer la limite de détection du dosage du potassium par émission de flamme dont l'étalonnage est décrit en 6.4.2. Les mesures d'absorbance sur 25 mesures de blancs donnent : 5 résultats égaux à 0,15 ; 10 résultats égaux à 0,16 ; 5 résultats égaux à 0,17 ; 5 résultats égaux à 0,18.

Les calculs donnent :

$$\sum (y_i) = 5 \times 0,15 + 10 \times 0,16 + 5 \times 0,17 + 5 \times 0,18 = 4,1$$

$$\begin{aligned} \sum (y_i^2) &= 5 \times 0,15^2 + 10 \times 0,16^2 + 5 \times 0,17^2 + 5 \times 0,18^2 \\ &= 5 \times 0,0225 + 10 \times 0,0256 + 5 \times 0,0289 + 5 \times 0,0324 = 0,675 \end{aligned}$$

La formule (2') donne : $s_y^2 = (0,675 - 4,1^2/25)/24 = 0,00011$.

D'où $s_y \cong 0,0104$. L'estimation de la moyenne des blancs = 0,164.

La loi normale (annexe 4) au niveau de confiance 95 % donne $u_{(1-\alpha)} = 1,96$.
Le seuil de détection correspond donc au signal :

$$y = 0,164 + 1,96 \times 0,0104 \times 1,414 = 0,19$$

et la limite de détection à $y = 0,22$. D'après la droite d'étalonnage trouvée en 6.4.1 et la formule (33), ces valeurs correspondent à des teneurs respectives en K de 0,4 et 0,6 mg L⁻¹.

Bibliographie complémentaire

Chimiométrie

- BRERETON R.G., 1990. — *Chemometrics : applications of mathematics and statistics to laboratory systems*. Ellis Horwood, 307 p.
- CAULCUTT R. et BODDY R., 1983. — *Statistics for analytical chemists*. Chapman and Hall, 253 p.
- CEA, 1986. — *Statistique appliquée à l'exploitation des mesures*. Masson, 2^e éd., 443 p.
- DAGNELIE P., 1970, 1975, 1980, 1984, 1986. — *Théorie et méthodes statistiques*. Presses agronomiques de Gembloux, 2 vol.
- HASWELL S.J., 1992. — *Practical guide to chemometrics*. M. Dekker, 324 p.
- KOWALSKI B.R., 1993. — *Chemometrics : mathematics and statistics in chemistry*. NATO ASI Series C, 485 p.
- MILLER J.C. et MILLER J.N., 1986. — *Statistics for analytical chemistry*. Ellis Horwood Ltd, 202 p.
- NEUILLY M., 1989. — Application des méthodes statistiques à l'analyse. *Techniques de l'ingénieur*, P 260, 20 p.
- ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF C., 1968. — Application des techniques statistiques à l'analyse. *Techniques de l'ingénieur*, P 5000, 14 p.
- TOMASSONE R., DERVIN C. et MASSON J.P., 1993. — *Biométrie. Modélisation des phénomènes biologiques*. Masson, 551 p.
- YOUNDEN W.J. et STEINER E.H., 1975. — *Statistical Manual of the AOAC : statistical techniques for collaborative tests*. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, États-Unis.
- KEMPTHORNE O. et ALLMARAS R.R., 1986. — Errors and variability of observations. In *Methods of soil analysis*. Klute A. ed., Am. Soc. of Agron., 1-31.
- DIXON W.J., 1986. — Extraneous values. In *Methods of soil analysis*. Klute A. ed., Am. Soc. of Agron., 83-90.

Échantillonnage des sols

- GASCUEL-ODOUX C., BOIVIN P. et WALTER C., 1994. — Éléments de géostatistique. In *Modélisation mathématique des processus pédologiques*, Laudelout H., Cheverry C., Calvet R. ed., Actes éditions, Rabat, 217-248.

- ABBASPOUR K.C. et MOON D.E., 1992. — Relationships between conventional field information and some soil properties measured in the laboratory. *Geoderma*, 55, 119-140.
- BOIVIN P., 1990. — *Géostat-PC. Logiciel interactif pour calcul géostatistique*. ORSTOM, Bondy, France.
- IRIS J.M., 1986. — Analyse et interprétation de la variabilité spatiale de la densité apparente dans 3 matériaux ferrallitiques, *Science du sol*, 24, 245-256.
- PETERSEN R.G. et CALVIN L.D., 1986. — Sampling. In *Methods of soil analysis*, Klute A. ed., Am. Soc. of Agron., 33-51.
- SABBE W.E. et MARX D.B., 1987. — Soil Sampling : Spatial and temporal variability. In *Soil testing : sampling, correlation, calibration and interpretations. Soil Sci. Soc. of Am. Special publication*, 21, 1-14.
- WARRICK A.W., MYERS D.E. et NIELSEN D.R., 1986. — Geostatistical methods applied to soil science. In *Methods of soil analysis*, Klute A. ed., Am. Soc. of Agron., 53-82.
- GY P., 1988. — *Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation, ensemble cohérent de théories*, Masson, 607 p.
- GY P., 1992. — *Sampling of particulate materials : theory and practice*, Elsevier, 431 p.
- JAFFREZIC H., 1976. — L'estimation de l'erreur introduite dans le dosage des éléments à l'état de traces dans les roches liée aux caractéristiques statistiques de leur répartition, *Talanta*, 23, 497-501.
- WILSON A.D., 1964. — The sampling of silicate rock powders for chemical analysis, *Analyst*, 89, 18-30.

Données de l'exemple en 6.3

- GAVINELLI E., 1991. — *Guide d'utilisation de l'analyseur élémentaire CHN (type CHN600 LECO Corp.)*. Document ORSTOM Montpellier N°6, 42 p.

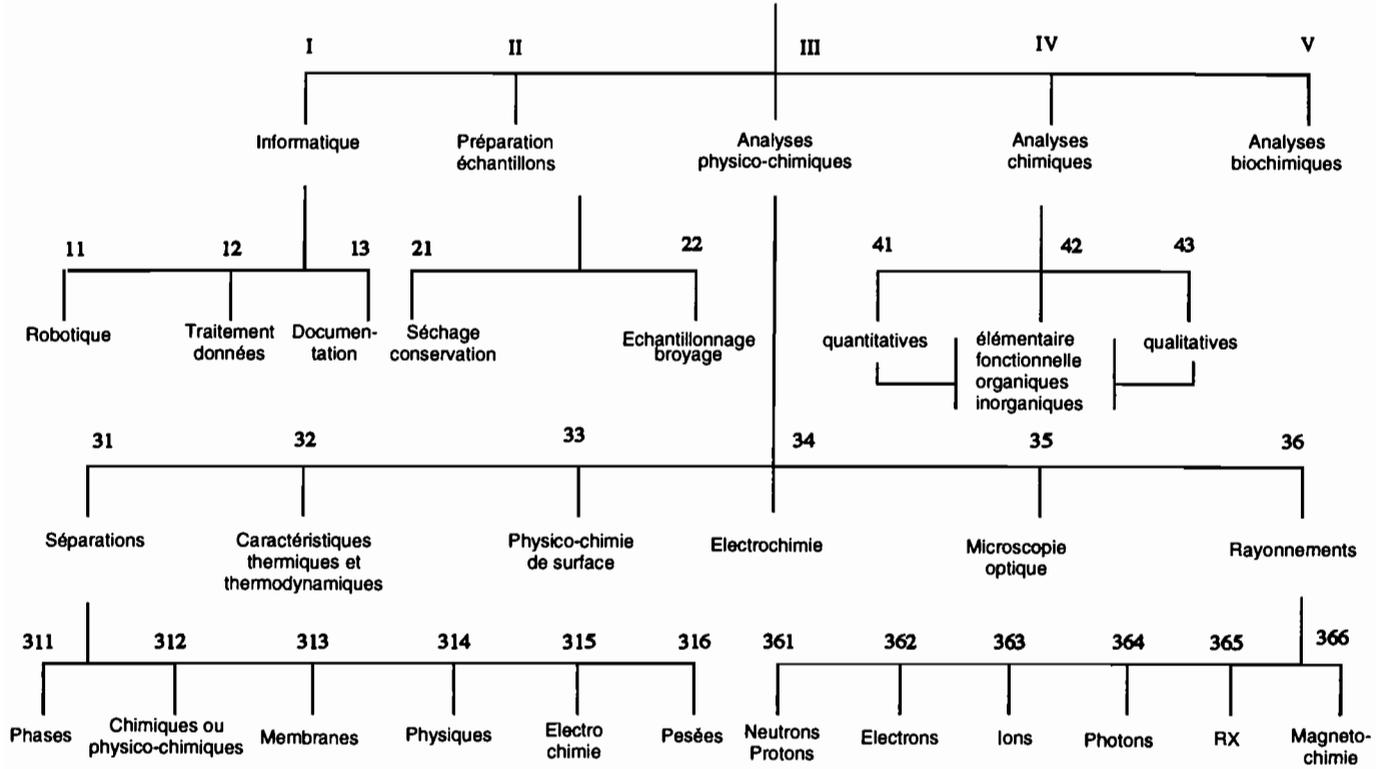
Annexes

Classification des techniques analytiques utilisées pour l'étude du sol

- A - Dendrogramme général – Analyses chimiques et instrumentales
- B - I Sous-ensemble détaillé – Utilisation de l'informatique
- C - II Sous-ensemble détaillé – Préparation des échantillons
- D - III Sous-ensemble détaillé – Séparation et purification – Analyse immédiate
- E - III Sous-ensemble détaillé – Propriétés physiques et physico-chimiques des sols
- F - III Sous-ensemble détaillé – Rayonnements et techniques spectrométriques
- G - III Sous-ensemble détaillé – Rayonnements et techniques spectrométriques
- H - IV Sous-ensemble détaillé – Analyses chimiques classiques

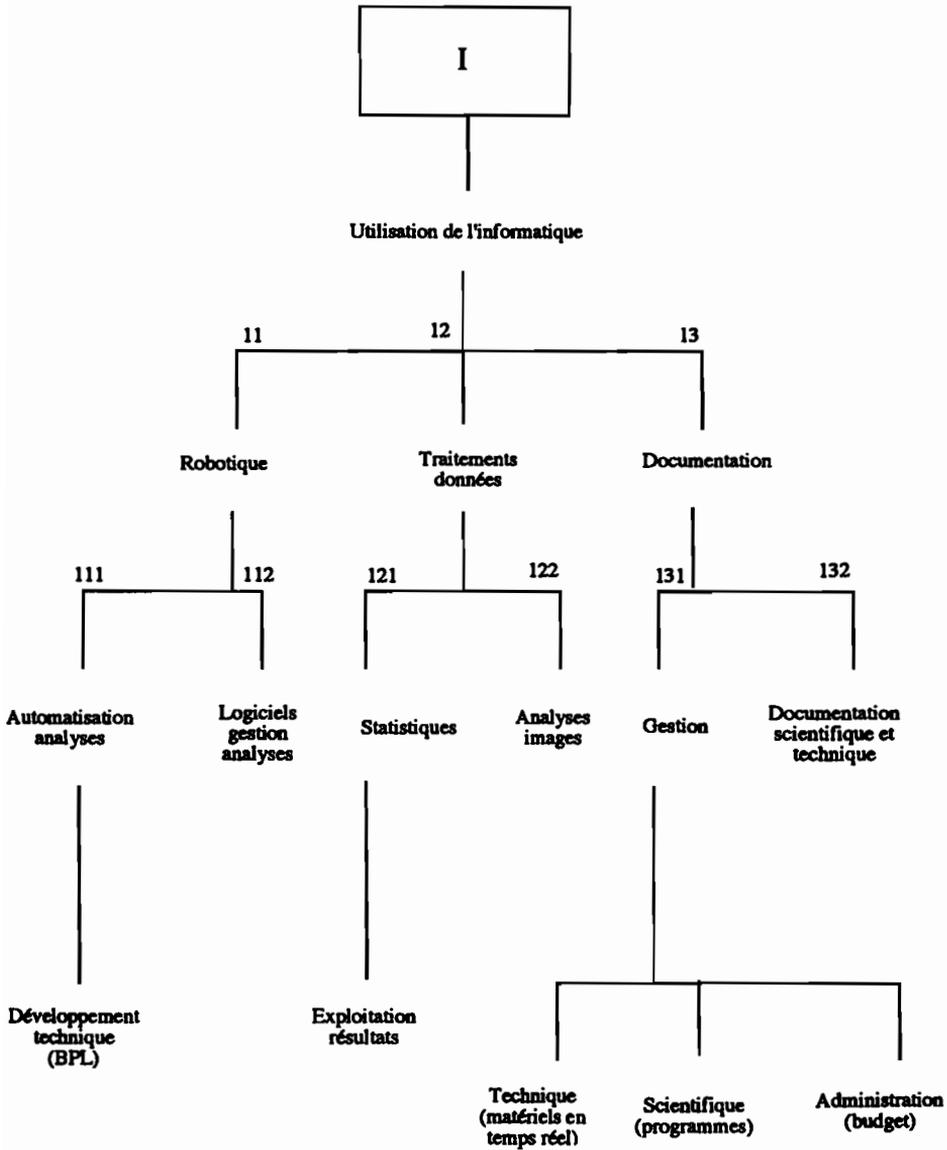
DENDROGRAMME GENERAL
ANALYSES MINERALE et ORGANIQUES
(SOLIDES, GAZ, LIQUIDES du SOL)

A

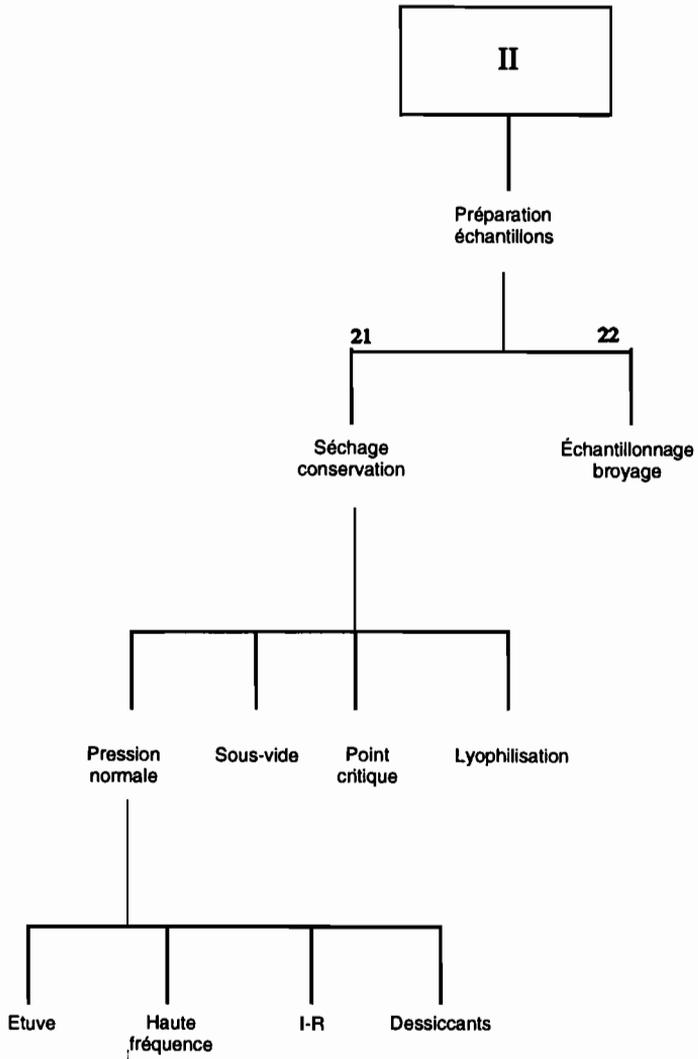


DENDROGRAMME SOUS-ENSEMBLES DETAILLES

B



C



D - III

Utilisation dans le domaine des sols

Granulométrie-50 µ
Granulométrie-texture
Porosité, perméabilité

Dispersion
Séparation constituants

Masses volumiques
Densités réelles

Distribution granulométrique

Granulométrie, concentration

Séparation minéraux lourds

Granulométrie-texture

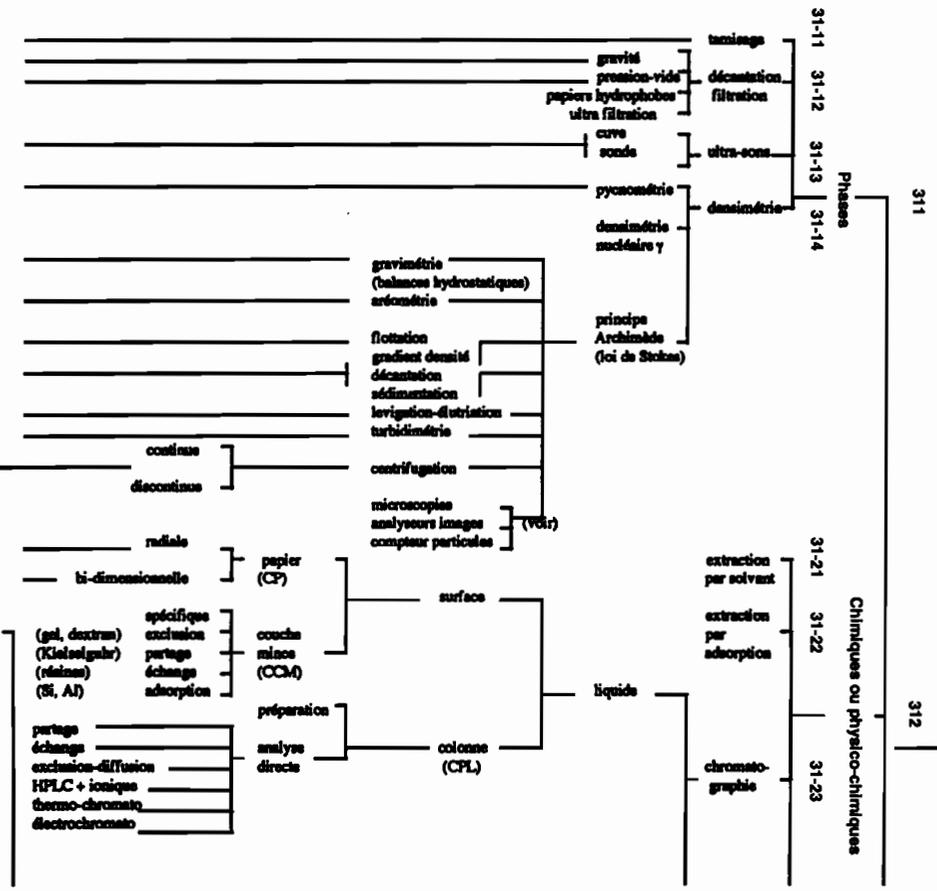
Analyses chimiques-EAUX

Séparation argile
Masses moléculaires

Analyse qualitative

Analyse semi-quantitative

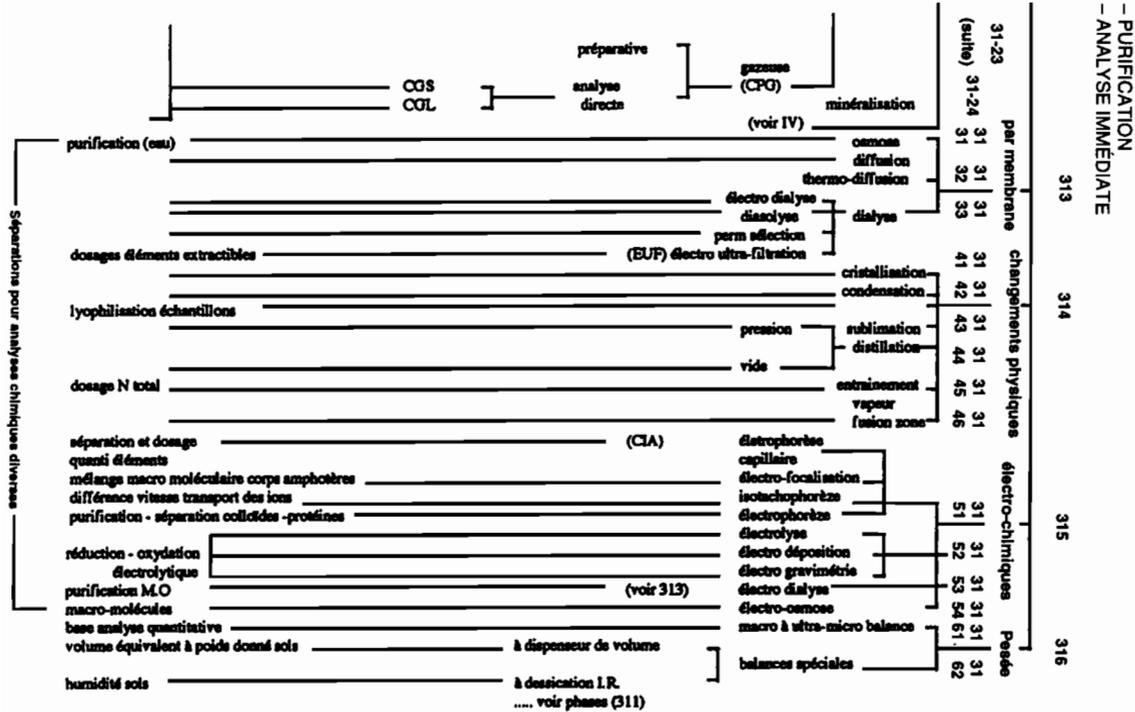
Séparation éléments et molécules
(dissociation constituants
mélanges
inséparables par distillation)
dosages quantitatifs



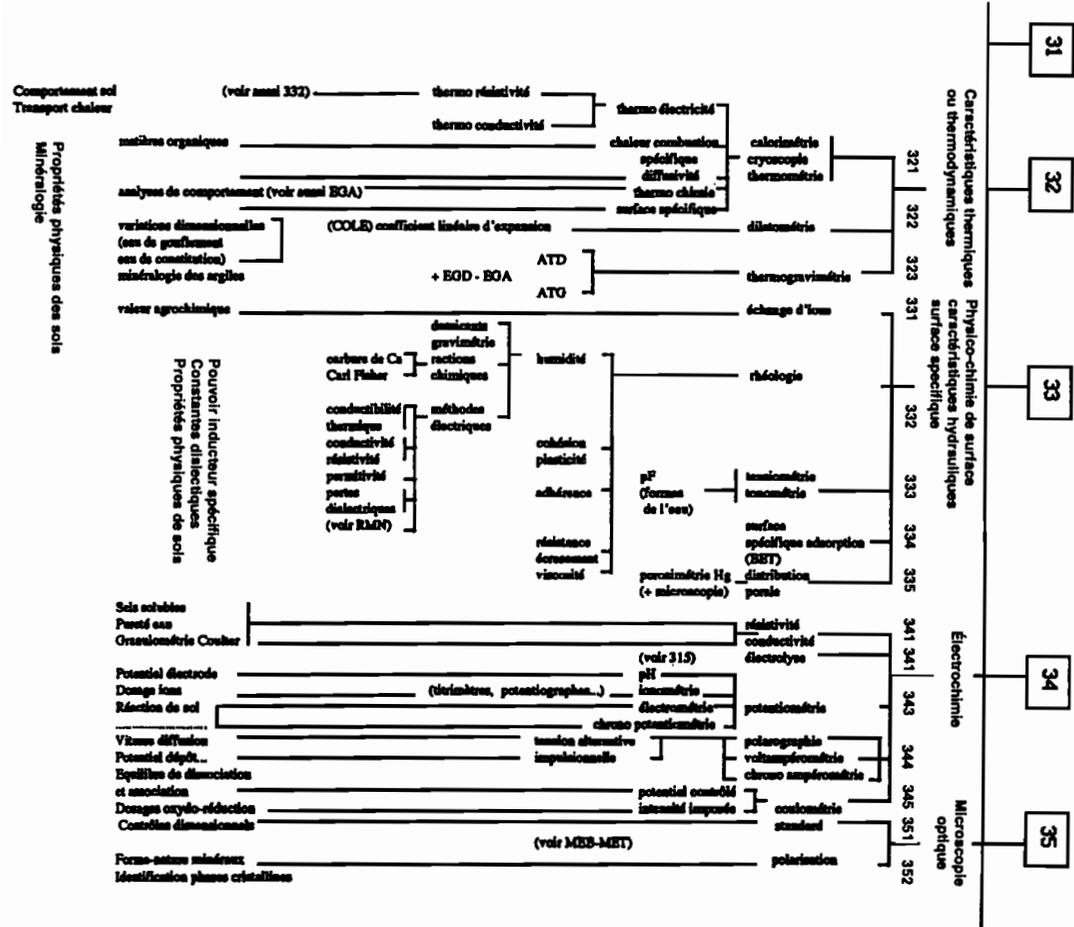
SÉPARATIONS :

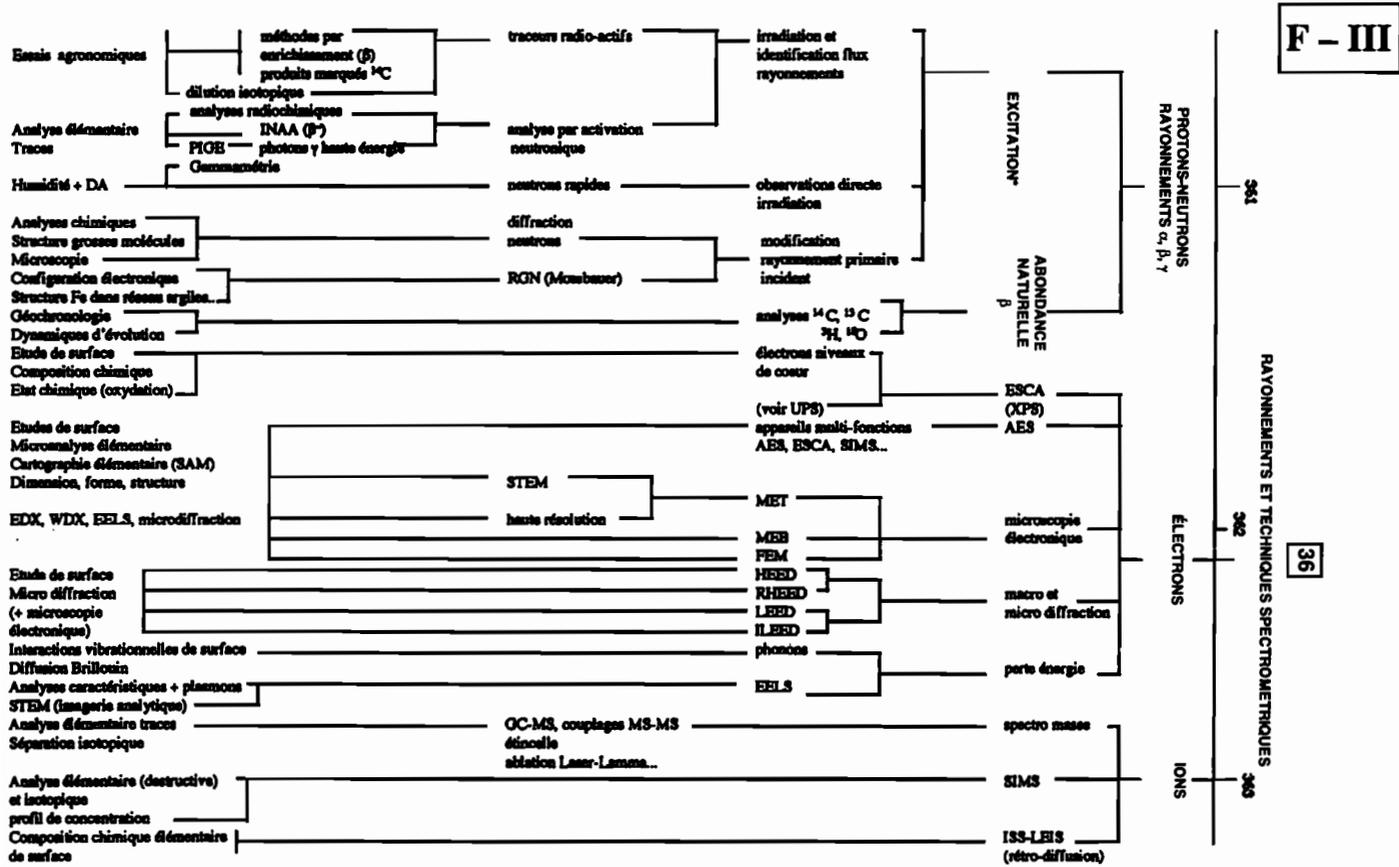
31

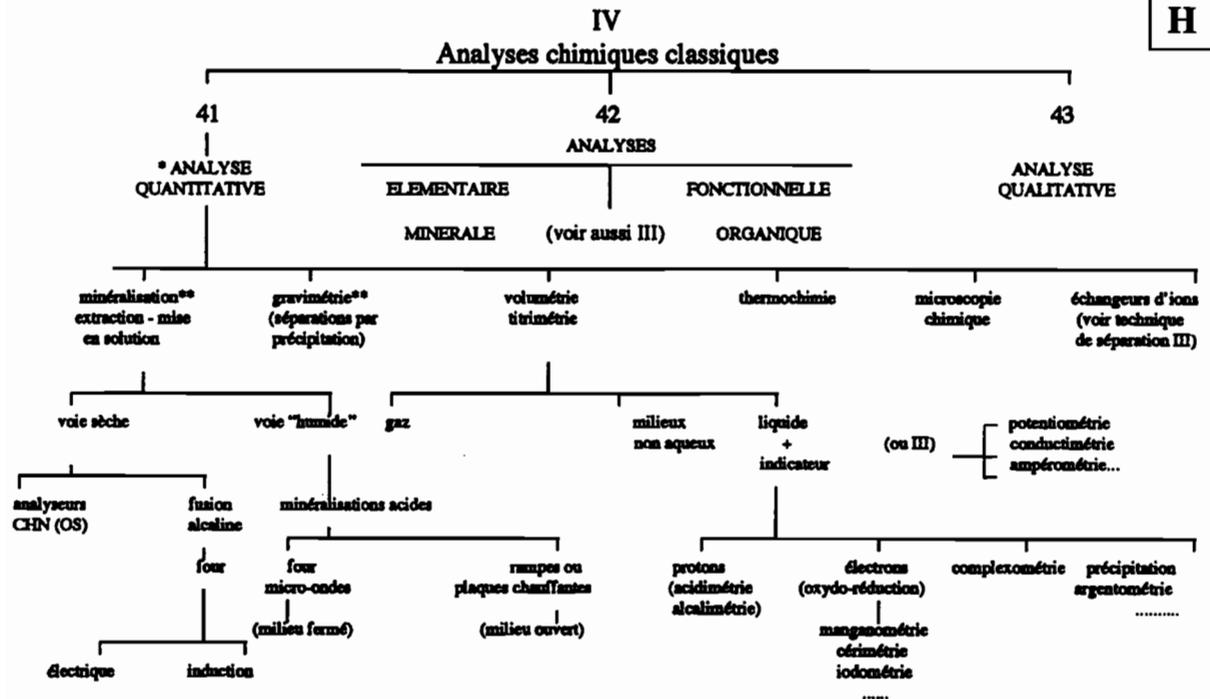
D - III suite



E - III







* Ce Dendrogramme reprend les différents types d'analyses et champs d'application. La priorité est donnée aux types de méthodes courantes de laboratoire

** - minéralisation, extraction mettant en oeuvre les processus de transferts de protons, électrons, ions... (produit de solubilité)
- de même, la gravimétrie...

Matériels et techniques analytiques Lexique bilingue des abréviations, sigles et acronymes

Les matériels et les techniques sont souvent désignés par des abréviations qui permettent, dans les publications notamment, d'éviter de longues répétitions.

Ce lexique tente de réunir la plupart des abréviations, des sigles dont certains sont devenus des acronymes du langage courant, à tel point qu'on en oublie souvent la signification (par exemple, LASER = *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiations*).

Les techniques étant en perpétuelle mouvance, certaines de ces abréviations ont une vie éphémère, puis disparaissent, d'autres au contraire, sont pérennisées après élimination progressive de synonymes et de redondances éventuelles dans d'autres domaines. Certains noms d'appareils commerciaux se sont quelquefois imposés en pratique au détriment d'un terme général, ce qui complique les lexiques.

Cette liste ne peut être exhaustive, mais pour faciliter la consultation, les sigles adoptés en France sont reportés en même temps que l'équivalent anglais.

ex : NMR = *Nuclear Magnétique Resonnance* (voir RMN)
RMN = Résonance Magnétique Nucléaire (voir NMR)

Dans de nombreux cas, les revues scientifiques de langue anglaise étant fort prolixes, les abréviations anglaises n'ont pas encore d'équivalent en langue française.

(A)

AA	Absorption Atomique - <i>Atomic Absorption</i>
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (voir SAA)
ACD	Analyse Calorimétrique Différentielle
ADC	<i>Analog Digital Converter</i> (voir CAN)
AE	<i>Atomic Emission</i>
AEAPS	<i>Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy</i>
AEM	<i>Analytical Electron Microscopy</i> - <i>Auger Electron Microscopy</i>
AES	<i>Auger Electron Spectrography or Spectroscopy</i>
AF	<i>Atomic Fluorescence</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AFS	<i>Atomic Fluorescence Spectroscopy</i> (voir SFA, SEAF)
AGE	Analyse des Gaz Emis (voir EGA)
AIM	<i>Adsorption Isotherm Measurements</i>
AINR	<i>Accelerator Induced Nuclear Reaction</i>
ALCHEMI	<i>Atom Location by Channeling Enhanced Micro-analysis</i>
ALICISS	<i>Alkali Ion Scattering Spectroscopy (in the impact collision mode)</i>
AMS	<i>Accelerator Mass Spectrometry</i>
AOS	<i>Acousto-Opic Spectrograph</i>
API	<i>Atmospheric Pressure Ionization</i>
APIMS	<i>Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry</i>
APS	<i>Appearance Potential Spectroscopy</i>
ARAES	<i>Angular Resolved Auger Electron Spectroscopy</i>
ARASS	<i>Angle Resolved Auger Surface Spectroscopy</i>
ARC	<i>Accelerating Rate Calorimeter</i>
ARMS	<i>Angle-Resolved Mass Spectrometry</i>
ARP	<i>Angular Resolved Photo emission</i>
ARUPS	<i>Angular resolved Ultra-violet Photo electron Spectroscopy</i> <i>Angle Resolved Ultra-violet Photo emission Spectroscopy</i>
ARXES	<i>Angle Resolved X-ray Emission Spectroscopy</i>
ASEM	<i>Analytical Scanning Electron Microscope</i>
ASPID	<i>Adsorption Spectroscopy By Polariton Induced Desorption</i>
ASV	<i>Anodic Stripping Voltametry</i>
ASW	<i>Acoustic Surface-Wave Measurements</i>
ATD	Analyse Thermique Différentielle (voir DTA)
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique (voir DTG)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
ATS	<i>Atomic Emission Spectroscopy or Spectrometry</i>

(B)

BE	<i>Back-scattered Electrons</i> (électrons rétrodiffusés)
BEA	<i>Binary Encounter Approximation</i>
BESI	<i>Back-scattered Electrons Scanning Image</i>

BET	(méthode de) BRUNAUER, EMMETT, TELLER (mesure surface)
BIA	<i>Batch Injection Analysis</i>
BIS	<i>Bremsstrahlung Isochromato Ion Spectrography</i>
BJH	(méthode de) BARRETT, JOYNER, HALENDA (texture poreuse - répartition de la taille des pores)
BLE	<i>Bombardment-induced Light Emission</i>
BSE	<i>Back Scattered Electrons</i>

(C)

CAD	<i>Collision Activated Dissociation</i>
CAMS	<i>Constant Angle Mie Scattering</i>
CAN	Convertisseur Analogique Numérique (voir ADC)
CAO	Conception Assistée par Ordinateur
CARS	<i>Coherent Antistokes Raman Spectroscopy</i> (voir DRASC)
CAT	<i>Computer Aided Titrimeter</i>
CBED	<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>
CC	Chromatographie sur Colonne
CCC	Chromatographie à Contre Courant
CCD	<i>Coupled Charge Device (camera)</i>
CCM	Chromatographie Couche Mince
CCMP	Chromatographie Couche Mince Pressurisée
CCMHP	Chromatographie Couche Mince Pressurisée Haute Performance (voir HPTLC)
CD	<i>Coïncidence Détection</i>
CELS	<i>Characteristic Electron-loss Spectroscopy</i>
CEM	<i>Constant Emission Method</i>
	<i>Conventional (transmission) Electron Microscope</i>
CEMS	<i>Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy</i>
CF	Chromatographie sur Feuille
CFA	<i>Continuous Flow Analysis</i> (non segmenté)
CGL	Chromatographie Gaz-Liquide
CGO	Création Graphique par Ordinateur
CGS	Chromatographie Gaz-Solide
CG-SM	Chromatographie en phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse
CI	<i>Chemical Ionization</i>
CIA	<i>Capillary Ion Analysis</i>
CID	<i>Collision Induced Decomposition</i>
CI-EI	<i>Chemical Ionization - Electron Impact</i>
CIMS	<i>Chemical Ionization Mass Spectrometry</i>
CIR	<i>Cylindrical Internal Reflectance (I-R)</i>
CIS	<i>Characteristic Isochromat Spectroscopy</i>
CL	Cathodo Luminescence
CLBP	Cathodo Luminescence Basse Pression
CLG	Chromatographie Liquide Gel
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance (voir HPLC)

CLIBS	<i>Collinear Laser Ion Beam Spectroscopy</i>
CLL	Chromatographie Liquide Liquide
CLOA	Combinaisons Linéaires Orbitales Atomiques (voir LCAO)
CLOM	Combinaisons Linéaires des Orbitales Moléculaires
CLS	<i>Core Level characteristics Loss Spectroscopy</i>
	Chromatographie Liquide Solide
CL-SM	Chromatographie Liquide (couplée) à Spectro de Masse
CMA	<i>Cylindric Miroir Analyser</i>
CMP	<i>Capacitively Coupled Microwave Plasma</i>
CMS	<i>Capillary Mossbauer Spectroscopy</i>
CNA	Convertisseur numérique Analogique (voir DAC)
CP	Chromatographie sur Papier
CPAA	<i>Charged Particle Activation Analysis</i>
CPAS	<i>Correlation Photo Acoustic Spectroscopy</i>
CPC	Chromatographie de Partage Centrifuge
CPD	<i>Contact Potentiel Différence</i>
CPG	Chromatographie Phase Gazeuse
CPL	Chromatographie Phase Liquide
CPM	<i>Count Per Minute</i>
CP.MAR-NMR	<i>Cross Polarization-Magic Angle Rotation Nuclear Magnetic Resonance</i>
CPV	Chromatographie Phase Vapeur
CPXE	<i>Charged Particule X-ray Emission</i>
CS	Chromatographie de Surface
CSFA	<i>Continuous Segmented Flow Analysis</i>
CSL	Compteur à Scintillation Liquide
CSRS	<i>Coherent Stockes Raman Scattering</i>
CTEM	<i>Conventional Transmission Electron Microscope</i>
CVAAS	<i>Cold Vapour Atomic-Absorption Spectroscopy</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
CZE	<i>Capillary Zone Electrophoresis</i>

(D)

DAC	<i>Digital Analog Converter</i> (voir CNA)
DAO	Dessin Assisté par Ordinateur
DAPS	<i>Disappearance Potential Spectroscopy</i>
DARSS	<i>Diode Array Rapid Scan Spectrometer</i>
DBC	<i>Digital Beam Control</i>
DCEMS	<i>Differential Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy</i>
DCI	<i>Direct Chemical Ionization</i>
	<i>Desorption Chemical Ionization</i>
DCM	Dichroïsme Circulaire Magnétique
DCP	<i>Direct Current Plastique</i>
	<i>Direct Current argon Plasma emission spectrometry - ICP</i>
DEL	Diffraction des Electrons Lents
DEMS	<i>Differential Electrochemical Mass Spectroscopy</i>
DES	<i>Deexcitation Electron Spectroscopy</i>

DGE	Détection des Gaz Emis
DIAL	<i>Differential adsorption LIDAR</i>
DID	<i>Diffusion Induced Discodering</i>
DIL	<i>Deshydration Induced Luminescence</i>
DIS	Détecteur d'Ion Secondaire
	Détecteur d'Ion Spécifique
	Dissociation Induite de Surface
DLEPC	<i>Discriminative Low Energy Photon Counting</i>
DLI	<i>Doppler Laser Interferometry</i>
DLTS	<i>Deep Level Transient Spectroscopy</i>
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DME	<i>Dropping Mercury Electrode</i>
DPM	Désintégration Par Minute
DPP	<i>Differential Pulse Polarography</i>
DRASC	Diffusion Raman Anti Stockes Cohérente (voir CARS)
DRIFT	<i>Diffuse Reflectance Infra red Fournier Transform (spectroscopy)</i>
DRM	Dispersion Rotatoire Magnétique
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry (enthalpie)</i>
DSRS	<i>Detected Stimulated Raman Spectroscopy</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis (voir ATD)</i>
DTG	<i>Differential Thermogravimetry (voir ATG)</i>
DXRD	<i>Differential X-R Diffraction</i>

(E)

EA	<i>Energy Analysis</i>
EB	<i>Electron Beam</i>
EBG	méthode EYRAUD, BRICOUD, GRILLET (perméabilité membranes poreuses)
EBIC	<i>Electron Beam Induced Current</i>
EBIS	<i>Electron Beam Ion Source</i>
ECON	<i>Edax Caron Oxygen Nitrogen</i>
ECS	Electrode Calomel Saturée (KCl)
ED	<i>Energy Dispersion</i>
EDAX	<i>Energy Dispersive Analysis of X-ray = EDXRA</i>
EDL	<i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
EDPA	<i>Electron Diffraction Pattern Analysis</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray analysis</i>
EDXRA	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectroscopy</i>
EEAES	<i>Electron Excited Auger Electron Spectroscopy</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectrometry or Spectroscopy</i>
EELFS	<i>Electron Energy Loss Fine Structure</i>
EFM	Electrode à Film de Mercure
EGA	<i>Evolved Gaz Analysis (voir AGE)</i>
EGD	<i>Evolved Gaz Detection</i>

EGMC	Electrode à Goutte de Mercure Croissante
EGMP	Electrode à Goutte de Mercure Pendante
EI	Electrode Indicatrice <i>Electron Impact</i>
EID	<i>Electron Induced Desorption</i> <i>Electron Impact Desorption</i>
EIID	<i>Electron Induced Ion Desorption</i>
EL	Electro Luminescence
ELCD	<i>Electrolytic Conductivity Detector</i>
ELDOR	<i>Electron Double Resonance</i>
ELNES	<i>Energy Loss Near Edge Spectroscopy</i>
ELS	<i>Electron Energy Loss Spectrometry</i> (voir EELS) <i>Energy Loss Spectroscopy</i>
EM	<i>Electron Microprobe (Emission Spectroscopy)</i>
EMA	<i>Electron Microprobe Analysis = EMP = EMPA</i>
EMMA	<i>Electron microscope Microprobe Analyser ou Analysis</i> (microscope à transmission et sonde combinée)
EMIRS	<i>Electrochemical Modulated I-R Spectroscopy</i>
EMP	<i>Electron Micro Probe (analysis) = EMA = EPMA</i> <i>Electron Micro Probe</i>
EMPA	<i>Electron Micro Probe Analyser = EMA = EPMA</i>
ENAA	<i>Epithermal Neutron Activation Analysis</i>
ENDOR	<i>Electron Nuclear Double Resonance</i>
ENH	Electrode Normale à l'Hydrogène
EPES	<i>Elastic Peak Electron Spectroscopy</i>
EPMA	<i>Electron Probe Micro Analysis = EMA = EMPA</i>
EPR	<i>Electron Proton Resonance = ESR = RPE</i>
EPXMA	<i>Electron Probe X-ray Micro Analysis</i>
ER	Electrode de référence (de potentiel)
ERD	<i>Elastic Recoil Detection</i>
ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>
ES	Electrode Solide
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis = XPS</i>
ESD	<i>Electron Stimulation (ou Stimulated) Desorption</i>
ESDI	<i>Electron Stimulated Desorption of Ions</i>
ESDIAD	<i>Electron Stimulated Desorption Angular Distribution</i>
ESDN	<i>Electron Stimulated Desorption of Neutrals</i>
ESI-MS	<i>Electro Spray Ionisation - Mass Spectrometry</i>
ESR	<i>Electron Spin Resonance = EPR = RPE</i>
ETA	<i>Electron Thermal Atomization</i>
ETAAS	<i>Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
ETDL	<i>Electron Transfer Dye Laser</i>
EUF	Electro Ultra Filtration
EXAFS	<i>Extended X-ray Adsorption Fine Structure</i>
EXELFS	<i>Extended Energy Loss Fine Structure</i>
EXF	<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>

(F)

FAAS	<i>Flame Atomic Adsorption Spectroscopy</i>
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
FABMS	<i>Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry</i>
FAES	<i>Flame Atomic Emission Spectroscopy</i>
FAFS	<i>Flameless Atomic Fluorescence Spectroscopy</i>
FAO	<i>Fabrication Assistée par Ordinateur</i>
FD	<i>Field Desorption</i>
FDM	<i>Field Desorption Microscopy</i>
FDS	<i>Field Desorption Spectroscopy</i>
FEED	<i>Field Emission Energy Distribution</i>
FEEM	<i>Field Electron Emission Microscopy</i>
FEES	<i>Field Electron Emission Spectroscopy</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FEM	<i>Field Emission Microscopy (microscope à émission ou effet de champ)</i>
FEMO	<i>Free Electron Molecular Orbital</i>
FET	<i>Field Effect Transistor</i>
FFF	<i>Field Flow Fractionation</i>
FI	<i>Field Injection</i>
FIA	<i>Flow Injection Analysis</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FIM	<i>Field Ion Microscope ou Microprobe (microscope à émission ionique de champ)</i>
FIMAP	<i>Field Ion microscopy Atom Probe</i>
FIMAPS	<i>Field Ion Microscope Atom Probe Spectroscopy</i>
FIMS	<i>Fast Ion Mass Spectrometer</i>
FINS	<i>Fractionnement Isotopique Naturel Spécifique</i>
FIS	<i>Field Ion Spectroscopy</i>
FLNS	<i>Fluorescence Line Narrowing Spectrometry</i>
FMS	<i>Frequency Modulation Spectroscopy</i>
FNAA	<i>Fast Neutron Activation Analysis</i>
FOCS	<i>Fiber Optic Chemical Sensor = optode = optrode</i>
FODA	<i>Fiber Optic Doppler Anemometry (mesure particule laser)</i>
FT	<i>Fourier Transform (voir TF)</i>
FTICR	<i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra-Red spectroscopy</i>
FTMS	<i>Fourier Transform Mass Spectrometry</i>
	<i>Flight Time Mass Spectrometry</i>
FTNMR	<i>Flight Time NMR</i>
FTPLS	<i>Flight Time Photo Luminescence Spectroscopy (NIR)</i>

(G)

GAA	<i>Gamma Activation Analysis</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry (voir CGSM)</i>

GDL	<i>Glow Discharge Tamp</i>
GDMS	<i>Gas Discharge Optical Mass Spectroscopy</i>
	<i>Glow Discharge Mass Spectrometry</i>
GES	<i>Gas Emission Dozing Sputtering</i>
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (voir SAAE)</i>
GFC	<i>Gel Filtration Chromatography</i>
GIXD	<i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i>
GPCH	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
HA	<i>Heat of Adsorption</i>
HCL	<i>Hollow Cathode Lamp</i>
HCP	<i>Hollow Cathode Plume</i>
HDC	<i>Hydro Dynamic Chromatography</i>
HDS	<i>Helium Desorption Spectroscopy</i>
HEED	<i>Hight Energy Electron Diffraction</i>
HEIB	<i>Hight Energy Ion Beam</i>
HEIS	<i>Hight Energy Ion Scattering Spectrometry</i>
HF	<i>High Frequency</i>
HGMS	<i>High Gradient Magnetic Separation</i>
HIIDMS	<i>Heavy Ion Induced Mass Spectrometry</i>
HIRS	<i>Heavy Ion Rutherford Scattering</i>
HMRS	<i>Hard Mode Raman Spectroscopy</i>
HOLZ	<i>High Order Lave Zone</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography (voir CLHP)</i>
	<i>High Pression Liquid Chromatography</i>
HPRPLC	<i>High Pression Reversed Phase Liquide Chromatography</i>
HPTLC	<i>High Performance Thin Layer Chromatography</i>
HREELS	<i>High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
HREM	<i>High resolution Electron Microscopy</i>
HRLC	<i>High Resolution Liquid Chromatography</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
HRS	<i>Haute Résolution du Solide</i>
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscope</i>
HVEM	<i>High Voltage Electron Microscope ($\geq 1\ 000\ 000$ eV) (voir MEHT)</i>
HVTEM	<i>High Voltage Transmission Electron Microscopy</i>

(I)

IAO	<i>Ingénierie Assistée par Ordinateur</i>
IBA	<i>Ion Beam Analysis</i>
IC	<i>Ion Chromatography</i>
	<i>Integrated Circuits</i>
ICEMS	<i>Integral Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy</i>
ICES	<i>Ion Chromatography Element Suppression</i>
ICLAS	<i>Intra Cavity Laser Absorption Spectroscopy</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma (voir PIHF)</i>
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>

ICP-ES	<i>Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>
ICR MS	<i>Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry</i>
IDES	<i>Image Dissector Echelle Spectrometer</i>
IED	<i>Electron Induced Desorption</i>
IETS	<i>Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy</i>
IIRS	<i>Ion Impact Radiation Spectroscopy</i>
IIX	<i>Ion Induced X-rays</i>
IIXE	<i>Ion Induced X-ray Emission</i>
IIXS	<i>Ion Induced X-ray Spectroscopy</i>
ILEED	<i>Inelastic Low Energy Electron Diffraction</i>
IMMA	<i>Ion Microprobe Mass Analysis (ARL^R)</i>
IMXA	<i>Ion Microprobe X-ray Analysis</i>
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>
INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i>
INS	<i>Ion Neutralization Spectroscopy (ion de faible énergie)</i>
IP	<i>Ionization Potential</i>
IR	<i>Infra-Rouge (Infra-Red)</i>
IR-ERS	<i>Infra-Red External Reflexion Spectroscopy</i>
IRM	<i>Infra-Red Microscopy</i>
	<i>Imagerie par RMN</i>
IRRAS	<i>Infra-Red Reflexion Absorption Spectroscopy</i>
IRS	<i>Internal Reflection Spectroscopy</i>
IS	<i>Ionization Spectroscopy</i>
ISD	<i>Ion Stimulated Desorption</i>
ISE	<i>Ion Selective Electrode</i>
ISS	<i>Ion Scattering Spectrometry (LEIS)</i>
	<i>Ion Slow Scattering</i>
ITD	<i>Ion Trap Detector</i>
ITS	<i>Inelastic Tunneling Spectroscopy</i>

(J) - (K)

(L)

LAMA	<i>Laser Ablation Mass Analysis</i>
LAMMA	<i>Laser Microprobe Mass Analysis</i>
LAMMS	<i>Laser Micro Mass Spectrometry (LAMMA)</i>
LA	<i>Laser Ablation</i>
LAS	<i>Laser Absorption Spectrometer</i>
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LASV	<i>Linear Anodic Stripping Voltametry</i>
LC	<i>Liquid Chromatography</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals (voir CLOA)</i>
LD	<i>Laser Desorption</i>
LDA	<i>Laser Doppler Anemometry</i>
LDMS	<i>Laser Desorption Mass Spectrometry</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>

LEEIXS	<i>Low Energy Electron Induced X-ray Spectroscopy</i>
LEEM	<i>Low Energy Electron Microscopy</i>
LEERM	<i>Low Energy Electron Reflexion Microscopy</i>
LEIS	<i>Low Energy Ion Scattering = ISS</i>
LEI	<i>Laser Enhanced Ionization</i>
LEIS	<i>Low Energy Ion Scattering (spectrometry) = ISS</i>
LESS	<i>Laser Excited Shpol'skii Spectrometry</i>
LIDAR	<i>Light Detecting And Ranging (RAMAN)</i>
LIFS	<i>Laser Induced Fluorescence Spectroscopy</i>
LIMS	<i>Laboratory Information Management System</i>
LIOS	<i>Laser Induced Optoacoustic Spectroscopy</i>
LMIS	<i>Liquid Metal Ion Source</i>
LMMS	<i>Laser Microprobe Mass Spectrometry</i>
LMP	<i>Laser Microprobe (mass analysis (LAMMA))</i>
LOES	<i>Laser Optical Emission Spectrometry</i>
LOI	<i>Loss Ignition</i>
LPCVD	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
LPMS	<i>Laser Probe Mass Spectrometer</i>
LRM	<i>Laser Raman Microprobe</i>
LRMA	<i>Laser Raman Micro Analysis</i>
LS	<i>Light Scattering</i>
LTA	<i>Low Temperature Ashing</i>

(M)

MAO	<i>Maintenance Assistée par Ordinateur</i>
MAS	<i>Molecular Adsorption Spectrometry</i>
	<i>Magic Angle Spinning (NMR)</i>
MASE	<i>Micro Analyseur à Sonde Electronique</i>
MASNMR	<i>Magic Angle Spinning NMR</i>
MBRS	<i>Molecular Beam Surface Reactive Scattering</i>
MBSS	<i>Molecular Beam Surface Scattering</i>
MDS	<i>Metastable Deexcitation Spectroscopy</i>
MEB	<i>Microscope Electronique à Balayage en réflexion (voir SEM)</i>
MEBT	<i>Microscope Electronique à balayage en Transmission (voir STEM)</i>
MECA	<i>Molecular Emission Cavity Analysis</i>
MEES	<i>Medium Energy Electron Spectroscopy</i>
MEHR	<i>Microscopie Electronique à Haute résolution</i>
MEHT	<i>Microscope Electronique Haute Tension (voir HVEM)</i>
MEIS	<i>Medium Energy Ion Scattering</i>
MER	<i>Microscope Electronique à Réflexion (REM)</i>
MET	<i>Microscope Electronique à Transmission (voir TEM)</i>
MFD	<i>Multi Function Detector</i>
MIKES	<i>Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectroscopy</i>
MIP	<i>Microwave Induced Plasma</i>
MIPOES	<i>Microwave Induced Optical Emission Spectrometry</i>

MIRFTIRS	<i>Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy</i>
MOS	<i>Metal Oxide Semi-conductor (transmission)</i>
MOSS	<i>Mössbauer Spectroscopy</i>
MPI	<i>Multi Photon Ionization</i>
MPIRS	<i>Multi Photon Ionization Resonance Spectroscopy</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MS-MS	<i>Mass Spectrometry / Masse Spectrometry</i>
MSID	<i>Mass Spectrometric Isotope Dilution</i>
MTHA	<i>Mass Spectral Thermal Analysis</i>
MVEM	<i>Medium Voltage Electron Microscope</i>

(N)

NAA	<i>Neutron Activation Analysis</i>
NBS	<i>Nuclear Back Scattering</i>
NIR	<i>Near Infra-Red Reflectance</i>
NIRA	<i>Near Infra-Red Reflectance Analysis</i>
NIRS	<i>Neutral Impact Radiation Spectroscopy</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance (voir RMN)</i>
NPP	<i>Normal Pulse Polarography</i>
NPSV	<i>Normalized Potential Sweep Voltametry</i>
NQR	<i>Nuclear Quadrupole Resonance</i>
NR	<i>Nuclear Reaction</i>
NRA	<i>Nuclear reaction Analysis</i>
	<i>Neutron reflexion Analysis</i>
NRS	<i>Nuclear Reaction Spectroscopy</i>
NTTS	<i>Near Threshold Translational Spectrometry</i>

(O)

OED	<i>Oxidation Enhanced Diffusion</i>
OES	<i>Optical Emission Spectrometry</i>
OFDR	<i>Optical Frequency Domain Reflectometry</i>
OM	<i>Optical Microscopy</i>
	<i>Orbitale Moléculaire</i>
Optode	<i>(voir FOCS)</i>
ORD	<i>Oxidation Retarded Diffusion</i>
OPLC	<i>Over Pressure Layer Chromatography</i>
ORTL	<i>Optical Resonance Transfer Laser</i>

(P)

PA	<i>Photo Acoustic</i>
PAA	<i>Photo Activation Analysis</i>
PAO	<i>Publication Assistée par Ordinateur</i>
PAS	<i>Photo acoustic Spectrometry</i>
PASS	<i>Parametric Amplification Sampling Spectroscopy</i>

PBL	Polarographie à Balayage Linéaire
PC	Polarographie Classique <i>Personal Computer</i>
PCI	<i>Positive Chemical Ionization</i>
PCS	<i>Photon Correlation Spectrometry</i>
PD	<i>Photo Desorption</i>
PDA	<i>Photo Diode Array</i> (détection chromatographique)
PDMS	<i>Plasma Desorption Mass Spectrometry</i>
PDS	<i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i>
PECB	<i>Piezo Electric Crystal Balance</i>
PEEM	<i>Photo Electron Emission Microscopy</i>
PEM	<i>Photo Electron Microscopy</i>
PEPSIOS	<i>Poly Etalon Pressure Scanned Interferometry Optical Spectrometry</i>
PES	<i>Photo Electron Spectroscopy</i> <i>Photo Emission Spectroscopy</i>
PET	<i>Positron Emission Tomography</i>
PGNAR	<i>Prompt Gamma Neutron Activation Analysis</i>
PI	Polarographie Impulsionnelle
PIC	Polarographie à Impulsions Constantes
PID	Polarographie Impulsionnelle Différentielle
PIES	<i>Penning Ionization Electron Spectroscopy</i>
PIGE	<i>Particle Induced Gamma Emission</i> <i>Proton Induced g-ray emission</i>
PIHF	Plasma Induit par Haute Fréquence (voir ICP)
PIN	Polarographie Impulsionnelle Normale
PIPPS	<i>Particule Induced Prompt Photo Spectrometry</i>
PIS	Polarographie à Impulsions Sous-imposées Polarographie à Impulsions Surimposées
PIXE	<i>Particle Induced X-ray Emission</i> (émission X induite par des particules chargées)
PL	Photo Luminescence
PLAP	<i>Pulsed Laser Atom Probe</i>
PMP	Proton Microprobe
PMT	<i>Photo Multiplier Tube</i>
PPDI	<i>Primary or Pristine Potential Determining Ion (of the surface)</i>
PPZC	<i>Primary or Positive Point of Zero Change</i>
PRFS	<i>Phase Resolved Fluorescence Spectroscopy</i>
PSA	<i>Potentiometric Stripping Analysis</i>
PSC	<i>Power Scanning Colorimetry</i>
PSMS	<i>Plasma Source Mass Spectrometry</i>
PTAS	Polarographie à Tension Alternative Surimposée
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
PWBA	<i>Plane Wave Born Approximation</i>
PYS	<i>Photo emission Yield Spectroscopy</i>

(Q)

QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i>
QMIKES	<i>Quadrupole Mass Resolved Ion Kinetic Energy Spectra</i>
QMS	<i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>

(R)

RAM	<i>Random Access Memory</i>
RASER	<i>RMN LASER</i>
RBS	<i>Rutherford Back Scattering Spectrometry = HEIS</i>
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i>
REM	<i>Reflexion Electron Microscopy (MER)</i>
REMPI	<i>Resonance Enhanced Multi Photon Ionization</i>
REXAFS	<i>Reflection Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
RF	<i>Radio Frequency</i>
RFA	<i>Rapid Flow Analysis</i>
RGN	<i>Résonance Gamma Nucléaire (effet Mössbauer)</i>
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction (diffraction d'électrons rapides)</i>
RIA	<i>Radio Immuno Assay (voir RID)</i>
RID	<i>Radio Immuno Dosage (voir RIA)</i>
RIMS	<i>Resonant Ionization Mass Spectrometry</i>
RIS	<i>Resonance Ionization Spectrometry</i>
RMN	<i>Résonance Magnétique Nucléaire (voir NMR)</i>
RNAA	<i>Radiochemical Neutron Activation Analysis</i>
ROM	<i>Read Only Memory</i>
RPE	<i>Résonance Paramagnétique Electronique = ESR = EPR</i>
RQN	<i>Résonance Quadripolaire Nucléaire</i>
RRDE	<i>Rotation Ring Disk Electrode</i>
RRLP	<i>Résonance Raman en Lumière Polarisée</i>
RRS	<i>Resonance Raman Scattering</i>
RRX	<i>Reflectométrie RX</i>
RS	<i>Raman Spectroscopy</i>
RX	<i>Rayon X (voir XR)</i>

(S)

SAA	<i>Spectrométrie d'Absorption Atomique (voir AAS)</i>
SAAE	<i>Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique</i>
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SAEM	<i>Scanning Auger Electron Microprobe</i>
SAES	<i>Scanning Auger Electron Spectrometry</i>
SAM	<i>Scanning Acoustic Microscope</i>
	<i>Scanning Auger Microscope</i>
SANS	<i>Small Angle Neutron Scattering</i>
SAXS	<i>Small Angle X-ray Scattering</i>
SAW	<i>Surface Acoustic Wave Sensor</i>

SBN	Spectrométrie par Bombardement de Neutrons
SC	<i>Surface Capacitance</i>
SCAM	<i>Scanning Acoustic Microscopy</i>
SCANIR	<i>Surface Composition By Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation</i>
SCIC	<i>Single Column Ion Chromatography</i>
SCOM	<i>Scanning Optical Microscopy</i>
SDAM	<i>Scanning Desorption Molecule Microscopy</i>
SE	<i>Secondary Electrons</i>
SEAF	Spectrométrie d'Émission Atomique de Flamme
SEE	<i>Secondary Electron Emission</i>
SEELPS	<i>Surface Extended Energy Loss Fine Structure</i>
SEELS	<i>Slow Electron Energy Loss Spectrometry</i>
SEI	<i>Secondary Electrons Image</i>
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (voir microscope électronique à balayage MEB)
SEM-EDXRA	<i>Scanning Electron Microscopy + Sonde Energy Dispersive X Ray Analysis</i>
SERRS	<i>Surface Enhanced Resonance Raman Scattering</i>
SERS	<i>Surface exalted Raman Spectroscopy</i>
	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SEXAFS	<i>Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
SFA	<i>Segmented Flow Analysis</i>
	Spectroscopie de Fluorescence Atomique
SFC	<i>Supercritical Fluid Chromatography</i>
SFFF	<i>Sedimentation Field Flow Fractionation</i>
SFX	Spectrométrie de Fluorescence X (voir XRF)
SHRIMP	<i>Sensitive High Mass Resolution Ion Microprobe</i>
SI	<i>Surface Ionization</i>
SID	<i>Secondary Ion Detection</i>
	<i>Specific Ion Detector</i>
	<i>Surface Induced Dissociation</i> (spectro masse)
SIIMS	<i>Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry</i>
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
	<i>Secondary Ion Monitoring</i>
SIMAAC	<i>Simultaneous Multielements Atomic Absorption Continuum source</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
SIPS	<i>Secondary Induced Particle Spectroscopy</i>
SLAM	<i>Scanning Laser Acoustic Microscopy</i>
SLEEP	<i>Scanning Low-Energy Electron Probe</i>
SM	Spectrométrie de Masse
SMA	Spectrométrie de Masse par Accélérateur
SME	Spectrométrie de Masse à Etincelles (voir SMS)
SMS	<i>Spark Mass Spectrometry</i> (voir SME)
SNIFTIRS	<i>Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infra Red Spectroscopy</i>

SNMS	<i>Sputtered Neutrals Mass Spectrometry</i> <i>Secondary Neutrals Mass Spectrometry</i>
SNR	<i>Signal Noise Ratio</i>
SOBI	<i>Spectroscopie Optique par Bombardement Ionique</i>
SPA	<i>Spectroscopie Photo Acoustique</i>
SPAIRS	<i>Single Potentiel Alteration Surface Infra Red Spectroscopy</i>
SPDI	<i>Secondary Potential Determining Ions</i>
SPT	<i>Spectroscopie Photo Thermique</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
SRF	<i>Scanning Radio Frequency</i> <i>Spectroscopy Radio Frequency</i>
SRIXE	<i>Synchrotron Radiation Induced X-ray Emission</i>
SRM	<i>Selected Reaction Monitoring</i>
SRS	<i>Stimulation Raman Scattering</i> <i>Stimulation Raman Spectroscopy</i> <i>Surface Reflectance Spectroscopy</i>
SRXFA	<i>Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analysis</i>
SRXRF	<i>Synchrotron Radiation X Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
SSMS	<i>Spark Source Mass Spectrometry</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscope (voir MEBT)</i> <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
STIM	<i>Scanning Transmission Ion Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy (balayage à effet tunnel)</i>
STIPE	<i>Scanning Tunneling Inverse Photoemission</i>
STOM	<i>Scanning Tunneling Optical Microscopy</i>
STPF	<i>Stabilized Temperature Platform Furnace (four à plate- forme à température stabilisée - système Zeeman)</i>
SXAPS	<i>Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy</i>
SXES	<i>Soft X-ray Emission Spectroscopy</i>

(T)

TA	<i>Thermal Analysis</i>
TAMS	<i>Tandem Accelerator Mass Spectrometry</i>
TD	<i>Thermal Desorption</i> <i>Thermal Dilatometry</i>
TDS	<i>Thermal Desorption Spectroscopy</i> <i>Transmission Dispersion Spectroscopy</i>
TE	<i>Thermo ionic Emission</i>
TED	<i>Trapped Electron Detector</i> <i>Transmission Electron Diffraction</i>
TEELS	<i>Transmission Electron Energy Loss Spectrometry</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscope (voir MET)</i> <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TF	<i>Transformée de Fourier</i>
TFFF	<i>Thermal Field Flow Fractionation</i>
TG	<i>Thermo Gravimetry</i>
TGA	<i>Thermo Gravimetry Analysis</i>

TGD	Thermo Gravimétrie Dérivée (voir DTG)
TID	<i>Time Interval Digitizer</i>
TIRES	<i>Transient Infra Red Digitizer</i>
TL	Thermo Luminescence
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
TM	<i>Thermo Magnetometry</i>
TMA	<i>Thermo Mechanical Analysis</i>
TMS	<i>Thermo Ionization Mass Spectrometer</i>
TOF	<i>Time Of Flight</i>
TOFMS	<i>Time Of Flight Mass Spectrometer</i>
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i>
TPSCA	<i>Triple Potential Step Chromo Amperometry</i>
TRD	<i>Transmission Elution Diffraction</i>
TRRS	<i>Time Resolved Raman Spectroscopy</i>
TSMS	<i>Thermal Source Mass Spectroscopy</i>
TXRF	<i>Total Reflection X Ray Fluorescence</i>

(U)

UHF	<i>Ultra High Frequency</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
UPS	<i>Ultraviolet Photo electron Spectroscopy</i>
	<i>Ultraviolet Photo emission Spectroscopy</i>
UV	Ultra Violet

(V)

VASE	<i>Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry</i>
VBL	Voltampérométrie à Balayage Linéaire
VGAAS	<i>Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>
VLSI	<i>Very Large Scale Integration</i>
VPO	<i>Vapor Pressure Osmometry</i>
VSA	<i>Velocity Selection Analyser</i>

(W)

WD	<i>Wave Length Dispersion</i>
WDS	<i>Wavelength Dispersion Spectroscopy = WDXRA = WDX</i>
WDX	<i>Wavelength Dispersive X-ray</i>
WDXRA	<i>Wavelength Dispersion X Ray Analysis</i>

(X)

XAFS	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XEAES	<i>X-ray Excited Auger Electron Spectroscopy</i>
XEM	<i>Exo Electron Microscopy</i>
XES	<i>Exo electron Spectroscopy</i>

XPED	<i>X-ray Photo Electron Diffraction</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectra</i> <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy = ESCA</i> <i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i>
XR	<i>X Ray (voir RX)</i>
XRD	<i>X Ray Diffraction (voir DRX)</i>
XRF	<i>X Ray Fluorescence (voir SFX)</i>
XRFA	<i>X Ray Fluorescence Analysis</i>
XRR	<i>X Ray Reflection</i>

Chimie des sols et système international de mesure (SI) ¹

1. Mesures de longueur	443
2. Mesures de volume	444
3. Concentration	444
4. Pression	445
5. Conductivité	445
Tableaux d'unités	445
Bibliographie	446

I. Mesures de longueur

Le terme familier de micron (μ) n'est plus acceptable et doit être remplacé par micromètre ($\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$).

Dans les mesures de très petites dimensions, on utilisera :

– nanomètre ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$)

– picomètre ($\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

Le terme familier d'angström ($\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) n'est également plus acceptable car l'exposant n'est pas un multiple de trois.

1. Texte de Michel Misset, Orstom, 32 rue Henri Varagnat, 93 143 Bondy Cedex, France.

2. Mesures de volume

Les unités de base sont le m^3 et ses dérivés (cm^3 , dm^3) mais aussi :

litre ($L = dm^3 = 10^{-3} m^3$)

millilitre ($mL = cm^3 = 10^{-6} m^3$)

microlitre ($\mu L = mm^3 = 10^{-9} m^3$)

Il en résulte que les unités de concentration de sels (Cf. 3 ci-dessous) dans les eaux sont par exemple :

1 mol/m^3 devient 1 $mol m^{-3} = 1 mmol L^{-1}$ (à la place de 1 $mmol/L$).

On retiendra qu'il devient préférable de noter toute unité figurant au dénominateur, sous forme de produit de la même unité affecté d'un exposant négatif au numérateur, et la barre oblique est remplacée par un blanc.

La masse atomique relative A_r , antérieurement dénommée poids atomique, est la masse moyenne d'un atome d'élément comparée à 1/12 de la masse de l'atome de carbone 12. La valeur A_r est un rapport sans unité, de même M_r , la masse moléculaire.

3. Concentration

Symbole c

C est la quantité de matière divisée par le volume de la solution qui la contient. Elle se mesure en $mol m^{-3}$ si la masse molaire est connue et en $kg m^{-3}$ ou $g L^{-1}$ si elle ne l'est pas. On accepte aussi $mol L^{-1}$ ($= mol dm^{-3}$).

Exemple : une solution de concentration 0,1 $mol L^{-1}$ est dite solution 0,1 M ou 0,1 M

$mmol L^{-1}$ est identique à $mol m^{-3}$.

Remarque : La molarité (exprimée en $mol kg^{-1}$) est préférée pour les conditions non isothermiques parce que, contrairement à la concentration, elle est indépendante de la température.

La définition recommandée de l'*équivalence* est désormais la suivante. L'équivalent est l'entité qui serait équivalente :

- dans une réaction acide-base à une entité titrable d'ions H^+ ou protons (p^+),
- dans une réaction d'oxydo-réduction à une entité d'électrons, e^- .

ainsi :

- 1 équivalent de Cl^- serait établi comme 1 mole de 1 Cl^- ;
- 1 équivalent de H_2SO_4 comme 1 mole de 1/2 H_2SO_4 ;
- 1 équivalent de Al^{3+} comme 1 mole de 1/3 Al^{3+} , etc.

Les rapports de 1, 1/2, 1/3, etc., sont les facteurs d'équivalence. L'équivalence peut être établie à partir de la connaissance du facteur d'équivalence et de celle de la formule chimique des espèces.

Les capacités d'échange des cations (CEC) et des anions (CEA), traditionnellement calculées en équivalents par 100 g, deviennent dans le système international de mesure :

La mole(p^+) kg^{-1} et la mole(e^-) kg^{-1} par référence aux charges cationiques ou anioniques qui neutralisent les sites d'échange.

Supposons un sol contenant 4 meq de K^+ et 6 meq de Ca^{2+} échangeables par 100 g de sol, ayant une CEC de 11 meq/100 g ; dans le nouveau système, on doit écrire :

- 40 mmol (K⁺) kg⁻¹ ou 4 cmol (K⁺) kg⁻¹ et 60 mmol (1/2 Ca²⁺) kg⁻¹ ou 6 cmol (1/2 Ca²⁺) kg⁻¹ ; la somme des bases échangeables sera :
- 100 mmol(+)kg⁻¹ ou 10 cmol(+)kg⁻¹ au total et la capacité d'échange cationique :
- 110 mmol(+)kg⁻¹ ou 11 cmol(+)kg⁻¹.

4. Pression

L'atmosphère standard est celle qui équilibre une colonne de 0,76 m de mercure.

$$1 \text{ atm.} = 0,76\text{m} \times 13,595 \times 10^3 \text{kg m}^{-3} \times 9,806 \text{ m s}^{-2}$$

$$= 101\,300 \text{ N m}^{-2}$$

1 pascal Pa = 1 N m⁻² et par conséquent :

1 atm. doit être écrit 101 300 Pa = 101,3 kPa = 1 013 hPa = 1 013 mb

1 bar = 10⁵ Pa. Mais le bar est à déconseiller complètement pour la même raison que l'angström.

5. Conductivité

On utilisait le mmho cm⁻¹ jusqu'à maintenant. La conductivité électrique des solutions est désormais calculée en siemen : S m⁻¹.

1 décisiemen/m = 1 millisiemen/cm ;

donc 1 mmho cm⁻¹ devient 1dS m⁻¹ = 1 mS cm⁻¹

Comme le micromho/cm équivaudrait à 10⁻³ dS m⁻¹ (10⁻¹ mS m⁻¹), son utilisation n'est plus acceptable à cause du multiplicateur 10⁻⁴ hors des normes internationales.

Tableaux d'unités

Tableau 1. - Facteurs de conversion d'unités non conventionnelles en unités SI

Unités non internationales	multipliées par	pour obtenir : Unités internationales
Acre	0,405	hectare, ha, (10 ⁴ m ²)
Atmosphère	0,101	mégapascal, MPa (10 ⁶ Pa)
Bar	10 ⁻¹	mégapascal, MPa (10 ⁶ Pa)
Calorie	419	joule, J
Degré d'angle	1,75 × 10 ⁻²	radian, rad
Dyne	10 ⁻⁵	newton, N
Erg	10 ⁻⁵	joule, J
Foot	0,305	mètre, m
Gallon	4,546 ⁻¹	litre, L (10 ⁻³ m ³)
Millimho par centimètre	1	décisiemen par mètre, dS m ⁻¹
Pound	0,454	gramme, g
Quart (liquide)	0,946	litre, L
Température (°F - 32)	0,555	température (°C)

Tableau 2. - Exemple des unités préférées pour exprimer les grandeurs physiques dans les journaux de l'ASA (*American Society of Agronomy*)

Grandeur	Application	Unité	Symbole
Surface	Surface spécifique du sol	mètre carré par kilo	$m^2 \text{ kg}^{-1}$
	Autres surfaces	centimètre carré mètre carré hectare	cm^2 m^2 ha
Capacité d'échange Concentration	Sol	mol(+) par kilo	$mol(+) \text{ kg}^{-1}$
	Liquide à poids moléculaire connu	mole par litre	$mol \text{ L}^{-1}$
	Liquide à poids moléculaire inconnu	gramme par litre	$g \text{ L}^{-1}$
	Engrais Gaz	kilo par hectare gramme par mètre cube	$kg \text{ ha}^{-1}$ $g \text{ m}^{-3}$ ($mg \text{ dm}^{-3}$)
Pression osmotique		pascal	Pa
Masse volumique	Densité apparente du sol	mégagramme par mètre cube	$Mg \text{ m}^{-3}$
Conductivité électrique	Tolérance au sel	décisiemen par mètre	$dS \text{ m}^{-1}$
Longueur		mètre	m
	Profondeur de sol	centimètre	cm

Bibliographie

- Thien S.J. et Oster J.D., 1981. - The international system of unit and its particular application to soil chemistry. *Journal of agronomic education*, 10, 62-71.
- Lafaye P., 1984. - Unités légales et facteurs de conversion. *Techniques de l'ingénieur*, 24, 1-8.
- X02-004, 1994. - Noms et symboles des unités de mesure du système international d'unités (SI). AFNOR, 7 p.
- X02-006, 1994. - Le système international d'unités (SI). AFNOR, 25 p.

Tables statistiques

Table loi normale	448
Table de Student	449
Valeurs critiques test F : test unilatéral niveau de confiance 5 % ...	450
Test unilatéral niveau de confiance 1 %	451
Valeurs critiques test F : test bilatéral niveau de confiance 5 %	452
Test bilatéral niveau de confiance 1%	453
Tables de Dixon	454
Valeurs de $(r_1)_p$ (pour $n \leq 10$)	454
Valeurs de $(r_2)_p$ (pour $n > 10$)	454

Table loi normale (test bilatéral)

Les valeurs en gras et encadrées sont les valeurs caractéristiques indiquées chapitre 2.11 paragraphe 3.2. Pour une population normale de moyenne μ et d'écart-type σ , 68 % des valeurs se situent dans l'intervalle $\mu \pm \sigma$ ($u = 1$), 95 % des valeurs dans l'intervalle $\mu \pm 1,96 \sigma$ ($u = 1,96$), 99,7 % des valeurs dans l'intervalle $\mu \pm 3 \sigma$ ($u = 3$).

u	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,0000	0,0080	0,0160	0,0239	0,0319	0,0399	0,0478	0,0558	0,0638	0,0717
0,1	0,0797	0,0876	0,0955	0,1034	0,1113	0,1192	0,1271	0,1350	0,1428	0,1507
0,2	0,1585	0,1663	0,1741	0,1819	0,1897	0,1974	0,2051	0,2128	0,2205	0,2282
0,3	0,2358	0,2434	0,2510	0,2586	0,2661	0,2737	0,2812	0,2886	0,2961	0,3035
0,4	0,3108	0,3182	0,3255	0,3328	0,3401	0,3473	0,3545	0,3616	0,3688	0,3759
0,5	0,3829	0,3899	0,3969	0,4039	0,4108	0,4177	0,4245	0,4313	0,4381	0,4448
0,6	0,4515	0,4581	0,4647	0,4716	0,4778	0,4843	0,4907	0,4971	0,5035	0,5098
0,7	0,5161	0,5223	0,5285	0,5346	0,5407	0,5467	0,5527	0,5587	0,5646	0,5705
0,8	0,5763	0,5821	0,5878	0,5935	0,5991	0,6047	0,6102	0,6157	0,6211	0,6265
0,9	0,6319	0,6372	0,6424	0,6476	0,6528	0,6579	0,6629	0,6680	0,6729	0,6778
1,0	0,6827	0,6875	0,6923	0,6970	0,7017	0,7063	0,7109	0,7154	0,7199	0,7243
1,1	0,7287	0,7330	0,7373	0,7415	0,7457	0,7499	0,7540	0,7580	0,7620	0,7660
1,2	0,7699	0,7737	0,7775	0,7813	0,7850	0,7887	0,7923	0,7959	0,7995	0,8029
1,3	0,8064	0,8098	0,8132	0,8165	0,8198	0,8230	0,8262	0,8293	0,8314	0,8355
1,4	0,8385	0,8415	0,8444	0,8473	0,8501	0,8529	0,8557	0,8584	0,8611	0,8638
1,5	0,8664	0,8690	0,8715	0,8740	0,8764	0,8789	0,8812	0,8836	0,8859	0,8882
1,6	0,8904	0,8926	0,8948	0,8969	0,8990	0,9011	0,9031	0,9051	0,9070	0,9090
1,7	0,9109	0,9127	0,9146	0,9164	0,9181	0,9199	0,9216	0,9233	0,9249	0,9265
1,8	0,9281	0,9297	0,9312	0,9328	0,9342	0,9357	0,9371	0,9385	0,9399	0,9412
1,9	0,9426	0,9439	0,9451	0,9464	0,9476	0,9488	0,9500	0,9512	0,9523	0,9534
2,0	0,9545	0,9556	0,9566	0,9576	0,9586	0,9596	0,9606	0,9615	0,9625	0,9634
2,1	0,9643	0,9651	0,9660	0,9668	0,9676	0,9684	0,9692	0,9700	0,9707	0,9715
2,2	0,9722	0,9729	0,9736	0,9743	0,9749	0,9756	0,9762	0,9768	0,9774	0,9780
2,3	0,9786	0,9791	0,9797	0,9802	0,9807	0,9812	0,9817	0,9822	0,9827	0,9832
2,4	0,9836	0,9840	0,9845	0,9849	0,9853	0,9857	0,9861	0,9865	0,9869	0,9872
2,5	0,9876	0,9879	0,9883	0,9886	0,9889	0,9892	0,9895	0,9898	0,9901	0,9904
2,6	0,9907	0,9909	0,9912	0,9915	0,9917	0,9920	0,9922	0,9924	0,9926	0,9929
2,7	0,9931	0,9933	0,9935	0,9937	0,9939	0,9940	0,9942	0,9944	0,9946	0,9947
2,8	0,9949	0,9950	0,9952	0,9953	0,9955	0,9956	0,9958	0,9959	0,9960	0,9961
2,9	0,9963	0,9964	0,9965	0,9966	0,9967	0,9968	0,9969	0,9970	0,9971	0,9972

Table de Student

Les valeurs de t en gras sont celles du tableau 4 chapitre 2.11.

Prob. α $\alpha/2$ ν	0,0010	0,010	0,020	0,040	0,050	0,100	0,200	0,400
	0,0005	0,005	0,010	0,020	0,025	0,050	0,100	0,200
1	636,618	63,657	31,821	15,895	12,706	6,314	3,078	1,376
2	31,599	9,925	6,965	4,849	4,303	2,920	1,886	1,061
3	12,924	5,841	4,541	3,482	3,182	2,353	1,638	0,978
4	8,610	4,604	3,747	2,999	2,776	2,132	1,533	0,941
5	6,869	4,032	3,365	2,757	2,571	2,015	1,476	0,920
6	5,959	3,707	3,143	2,612	2,447	1,943	1,440	0,906
7	5,408	3,499	2,998	2,517	2,365	1,895	1,415	0,896
8	5,041	3,355	2,896	2,449	2,306	1,860	1,397	0,889
9	4,781	3,250	2,821	2,398	2,262	1,833	1,383	0,883
10	4,587	3,169	2,764	2,359	2,228	1,812	1,372	0,879
11	4,437	3,106	2,718	2,328	2,201	1,796	1,363	0,876
12	4,318	3,055	2,681	2,303	2,179	1,782	1,356	0,873
13	4,221	3,012	2,650	2,282	2,160	1,771	1,350	0,870
14	4,140	2,977	2,624	2,264	2,145	1,761	1,345	0,868
15	4,073	2,947	2,602	2,249	2,131	1,753	1,341	0,866
16	4,015	2,921	2,583	2,235	2,120	1,746	1,337	0,865
17	3,965	2,898	2,567	2,224	2,110	1,740	1,333	0,863
18	3,922	2,878	2,552	2,214	2,101	1,734	1,330	0,862
19	3,883	2,861	2,539	2,205	2,093	1,729	1,328	0,861
20	3,850	2,845	2,528	2,197	2,086	1,725	1,325	0,860
21	3,819	2,831	2,518	2,189	2,080	1,721	1,323	0,859
22	3,792	2,819	2,508	2,183	2,074	1,717	1,321	0,858
23	3,768	2,807	2,500	2,177	2,069	1,714	1,319	0,858
24	3,745	2,797	2,492	2,172	2,064	1,711	1,318	0,857
25	3,725	2,787	2,485	2,167	2,060	1,708	1,316	0,856
26	3,707	2,779	2,479	2,162	2,056	1,706	1,315	0,856
27	3,690	2,771	2,473	2,158	2,052	1,703	1,314	0,855
28	3,674	2,763	2,467	2,154	2,048	1,701	1,313	0,855
29	3,659	2,756	2,462	2,150	2,045	1,699	1,311	0,854
30	3,646	2,750	2,457	2,147	2,042	1,697	1,310	0,854
40	3,551	2,704	2,423	2,123	2,021	1,684	1,303	0,851
60	3,460	2,660	2,390	2,099	2,000	1,671	1,296	0,848
120	3,373	2,617	2,358	...	1,980	1,658	1,289	0,845
∞	3,291	2,576	2,326	...	1,960	1,645	1,282	0,842

Valeurs critiques test F : test unilatéral niveau de confiance 5 %

v2	Degré(s) de liberté v1														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	246,0	248,0	252,2	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,48	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,57	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,69	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,43	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,74	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,30	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,01	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,79	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,62	2,54
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,38	2,30
15	4,54	3,68	3,20	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,16	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,49	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	1,95	1,84
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,53	1,39
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,32	1,00

test unilatéral niveau de confiance 1 %

v2	Degré(s) de liberté v1														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	∞
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056	6106	6157	6209	6313	6366
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,48	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05	26,87	26,69	26,32	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,65	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,20	9,02
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,06	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	5,82	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,03	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	4,11	4,96	4,81	4,48	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,08	3,91
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,54	3,36
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,52	3,37	3,05	2,87
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,23	3,09	2,94	2,61	2,42
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,35	2,20	1,84	1,60
∞	6,63	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,18	2,04	1,88	1,47	1,00

Valeurs critiques test F : test bilatéral niveau de confiance 5 %

v2	Degré(s) de liberté v1														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	∞
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	968,6	976,7	984,9	993,1	1010,0	1018,0
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45	39,48	39,50
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17	13,99	13,90
4	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56	8,36	8,26
5	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,43	6,3,3	6,12	6,02
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17	4,96	4,85
7	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47	4,25	4,14
8	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,78	3,67
9	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,45	3,33
10	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,20	3,08
12	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	2,85	2,72
15	6,20	4,77	4,15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,86	2,76	2,52	2,40
20	5,87	4,46	3,86	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77	2,68	2,57	2,46	2,22	2,09
60	5,29	3,93	3,34	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,33	2,27	2,17	2,06	1,94	1,67	1,48
∞	5,02	3,69	3,12	2,79	2,57	2,41	2,29	2,19	2,11	2,05	1,94	1,83	1,71	1,39	1,00

test bilatéral niveau de confiance 1 %

v2	Degré(s) de liberté v1														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	∞
1	16211	20000	21615	22500	23056	23437	23715	23925	24091	24224	24426	24630	24836	25253	25465
2	198,5	199,0	199,2	199,2	199,3	199,3	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,5	199,5
3	55,55	49,80	47,47	46,19	45,39	44,84	44,43	44,13	43,88	43,69	43,29	43,08	42,78	42,15	41,83
4	31,33	26,28	24,26	23,15	22,46	21,97	21,62	21,35	21,14	20,97	20,70	20,04	20,17	19,61	19,32
5	22,78	18,31	16,53	15,56	14,94	14,51	14,20	13,96	13,77	13,62	13,38	13,15	12,90	12,40	12,14
6	18,63	14,54	12,92	12,03	11,46	11,07	10,79	10,57	10,39	10,25	10,03	9,81	9,59	9,12	8,88
7	16,24	12,40	10,88	10,05	9,52	9,16	8,89	8,68	8,51	8,38	8,18	7,97	7,75	7,31	7,08
8	14,69	11,04	9,60	8,81	8,30	7,95	7,69	7,50	7,34	7,21	7,01	6,81	6,61	6,18	5,95
9	13,61	10,11	8,72	7,96	7,47	7,13	6,88	6,69	6,54	6,42	6,23	6,03	5,83	5,41	5,19
10	12,83	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54	6,30	6,12	5,97	5,85	5,66	5,47	5,27	4,86	4,64
12	11,75	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76	5,52	5,35	5,20	5,09	4,91	4,72	4,53	4,12	3,90
15	10,80	7,70	6,48	5,80	5,37	5,07	4,85	4,67	4,54	4,42	4,25	4,07	3,88	3,48	3,26
20	9,94	6,99	5,82	5,17	4,76	4,47	4,26	4,09	3,96	3,85	3,68	3,50	3,32	2,92	2,69
60	8,49	5,79	4,73	4,14	3,76	3,49	3,29	3,13	3,01	2,90	2,74	2,57	2,39	1,96	1,69
∞	7,88	5,30	4,28	3,72	3,35	3,09	2,90	2,74	2,62	2,52	2,36	2,19	2,00	1,53	1,00

Tables de Dixon

Valeurs de $(r_1)p$ (pour $n \leq 10$)

P n	0,95	0,99
3	0,941	0,988
4	0,765	0,889
5	0,642	0,780
6	0,560	0,698
7	0,507	0,637
8	0,468	0,590
9	0,437	0,555
10	0,412	0,527

Valeurs de $(r_2)p$ (pour $n > 10$)

P n	0,95	0,99
11	0,637	0,745
12	0,600	0,704
13	0,570	0,670
14	0,546	0,641
15	0,525	0,616
16	0,507	0,595
17	0,490	0,577
18	0,475	0,561
19	0,462	0,547
20	0,450	0,535
21	0,440	0,524
22	0,430	0,514
23	0,421	0,505
24	0,413	0,497
25	0,406	0,489
26	0,399	0,486
27	0,393	0,475
28	0,387	0,469
29	0,381	0,463
30	0,376	0,457

Classification et référentiel des sols

Classification écologique : tableau des classes et des sous-classes¹

I. Sols peu évolués

1. Sols peu évolués climatiques.
2. Sols peu évolués d'érosion.
3. Sols peu évolués d'apport (alluviaux, colluviaux).

II. Sols peu différenciés humifères désaturés (Profil AC)

Insolubilisation rapide de complexes organo-métalliques abondants (composés humiques d'insolubilisation).

1. Sans allophanes ou pauvres en allophanes : Ranker.
2. Riches en allophanes : Andosols.

III. Sols calcimagnésiques

Blocage de l'humification à un stade précoce par le carbonate de calcium ; forte incorporation d'humus peu évolué dans le profil.

1. Humifères : A₁C - Rendzines et pararendzines.
2. Peu humifères : (B) d'altération bien développé. Sols calcimagnésiques brunifiés.
3. Très humifères, profil A₀A₁C ou A₁(B)C.

1. C.P.C.S., 1967. - Classification des sols. Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Grignon, 87 p.

Duchaufour P., 1977. - Pédologie. I. Pédogénèse et classification. Masson, p. 190-192.

IV. Sols isohumiques

Incorporation profonde, par voie biologique, de matière organique stabilisée par un processus de maturation climatique prolongé.

1. A complexe saturé A_1Ca : Chernozems, sols châtaîns.
2. A complexe désaturé, intergrade brunifié $A(B)C$ ou AB_tC : Brunizems.
3. Intergrade isohumique-fersiallitique : Sols marrons, subarides.
4. A régime aride : Sierozems.

V. Vertisols

Sols à argile gonflante : incorporation profonde par mouvements vertiques de complexes organo-minéraux très stables et de couleur foncée.

1. Vertisols foncés :
 - peu évolués (argiles héritées) ;
 - évolués (argiles néoformées).
2. Sols vertiques colorés (intergrades ou dégradés) :
 - caractères vertiques peu marqués ;
 - caractères vertiques très marqués.

VI. Sols brunifiés à profil $A(B)C$ OU AB_tC

Humus à turnover rapide résultant de processus d'insolubilisation par le fer.

1. Sols bruns à horizon (B) d'altération.
2. Sols lessivés à B_t de type argillique.
3. Sols lessivés continentaux ou boréaux.

VII. Sols podzolisés

Matière organique peu évoluée, formant des complexes organo-minéraux mobiles ; altération par complexolyse dominante.

1. Sols podzolisés non ou peu hydromorphes.
2. Sols podzolisés hydromorphes (à nappe).

VIII. Sols hydromorphes

Sols à ségrégation locale du fer par processus d'oxydo-réduction.

1. Sols à processus d'oxydo-réduction marqué (sols à nappes) : Pseudogley - Stagnogley - Gley - Tourbes.
2. Processus d'oxydo-réduction souvent atténué ; hydromorphie par imbibition capillaire d'un matériau argileux et appauvrissement superficiel en argile : Pélosols - Planosols.

IX. Sols fersiallitiques

Évolution particulière des oxydes de fer (rubéfaction) ; argiles 2/1 dominantes (transformation et néoformation).

1. Rubéfaction incomplète : sols bruns fersiallitiques.

2. Rubéfaction complète, complexe saturé ou presque saturé : sols rouges fersiallitiques.

3. Désaturation et dégradation partielle du complexe : sols fersiallitiques acides.

X. Sols ferrugineux

Abondance des oxydes de fer cristallisés (goethite ou hématite) ; altération encore incomplète des minéraux primaires, argiles 1/1 (de néoformation) dominantes.

1. Persistance de minéraux primaires et d'argiles 2/1 dans tous les horizons : sols ferrugineux *sensu stricto*.

2. Altération complète des minéraux primaires au moins au sommet du profil : ferrisols.

XI. Sols ferrallitiques

Altération complète des minéraux primaires (sauf quartz) ; argiles 1/1 exclusives ; teneur élevée en sesquioxydes : oxydes de fer et alumine à l'état cristallin.

1. Sols ferrallitiques *sensu stricto* : kaolinite dominante.

2. Ferrallite : sesquioxydes (gibbsite et oxydes de fer) dominants.

3. Sols ferrallitiques à ségrégation hydromorphe du fer.

XII. Sols salsodiques

Évolution conditionnée par l'ion Na^+ sous ses deux formes.

1. Forme saline : sols salins.

2. Forme sodium échangeable : sols alcalins.

Liste des références du référentiel pédologique ²

ALOCRISOLS TYPIQUES
ALOCRISOLS HUMIQUES

ANDOSOLS ET VITROSOLS
SILANDOSOLS PERHYDRIQUES
SILANDOSOLS HUMIOUES
SILANDOSOLS EUTRIOUES
SILANDOSOLS DYSTRIOUES
ALUANDOSOLS PERHYDRI-
QUES
ALUANDOSOLS HUMIOUES
ALUANDOSOLS HAPLIOUES
VITROSOLS

ANTHROPOSOLS TRANSFOR-
MÉS
ANTHROPOSOLS ARTIFICIELS
ANTHROPOSOLS RECONSTITUÉS

ARÉNOSOLS

BRUNISOLS SATURÉS
BRUNISOLS MÉSOSATURÉS
BRUNISOLS OLIGO-SATURÉS
BRUNISOLS RESATURÉS

SOLUMS CARBONATÉS ET
SATURÉS
RENDOSOLS
RENDISOLS
CALCOSOLS
DOLOMITOSOLS
CALCISOLS
MAGNÉSISOLS
CALCARISOLS

CERNOSOLS HAPLIQUES
CERNOSOLS TYPIQUES

CERNOSOLS MÉLANOLUVI-
QUES
COLLUVIOSOLS

CRYOSOLS HISTIQUES
CRYOSOLS MINÉRAUX

FERSIALSOLS CARBONATÉS
FERSIALSOLS CALCIQUES
FERSIALSOLS INSATURÉS
FERSIALSOLS ÉLUVIQUES

FLUVIOSOLS BRUTS
FLUVIOSOLS TYPIQUES
FLUVIOSOLS BRUNIFIÉS

THALASSOSOLS

GRISOLS ÉLUVIQUES
GRISOLS DÉGRADÉS
GRISOLS HAPLIQUES
GYPSOSOLS HAPLIQUES
GYPSOSOLS PÉTROGYPSIQUES

HISTOSOLS LEPTIQUES
HISTOSOLS FIBRIQUES
HISTOSOLS MÉSIQUES
HISTOSOLS SAPRIQUES
HISTOSOLS COMPOSITES
HISTOSOLS RECOUVERTS
HISTOSOLS FLOTTANTS

RÉDUCTISOLS TYPIQUES
RÉDUCTISOLS STAGNIOUES
RÉDUCTISOLS DUPLIQUES
RÉDOXISOLS

2. INRA, 1995. - *Référentiel pédologique*. INRA, Techniques et pratiques, p. 323.

LEPTISMECTISOLS

LITHOSOLS

LUVISOLS

NÉOLUVISOLS

LUVISOLS TYPIQUES

LUVISOLS DÉGRADÉS

LUVISOLS DERNIQUES

LUVISOLS TRONQUÉS

QUASI-LUVISOLS

PSEUDO-LUVISOLS

ORGANOSOLS CALCAIRES

ORGANOSOLS CALCIQUES

ORGANOSOLS INSATURÉS

ORGANOSOLS TANGELIQUES

PÉLOSOLS TYPIQUES

PÉLOSOLS BRUNIFIÉS

PÉLOSOLS DIFFÉRENCIÉS

PEYROSOLS PIERRIQUES

PEYROSOLS CAILLOUTIQUES

PHAEOSOLS HAPLIQUES

PHAEOSOLS MÉLANOLUVI-
QUES

PLANOSOLS TYPIQUES

PLANOSOLS DISTAUX

PLANOSOLS STRUCTURAUX

PODZOSOLS DURIQUES

PODZOSOLS HUMO-DURIQUES

PODZOSOLS MEUBLES

PODZOSOLS PLACIQUES

PODZOSOLS OCRIQUES

PODZOSOLS HUMIQUES

POST-PODZOSOLS

PODZOSOLS ÉLUVIQUES

RANKOSOLS

RÉGOSOLS

SOLUMS SALSODIQUES

SALISOLS CHLORURO-SULFA-
TÉS

SALISOLS CARBONATÉS

SODISOLS INDIFFÉRENCIÉS

SODISOLS SOLONETZIQUES

SODISOLS SOLODISÉS

SODISALISOLS

SALISODISOLS

THIOSOLS ET SULFATOSOLS

THIOSOLS

SULFATOSOLS

VERACRISOLS

VERTISOLS

LITHOVERTISOLS

TOPOVERTISOLS

PARAVERTISOLS HAPLIQUES

PARAVERTISOLS PLANOSOLI-
QUES

Adresses matériels et outils analytiques

Matériels de terrain (chapitre 1.1)	462
Tests de terrain (chapitre 1.2)	462
Broyage et tamisage (chapitre 1.4)	464
Balances analytiques (chapitre 1.6)	465
Séparations sur filtres et membranes (chapitre 1.7)	466
Spectrométrie moléculaire (chapitre 2.2)	467
Spectrométrie d'absorption atomique (chapitre 2.3)	469
Spectrométrie d'émission (chapitre 2.4)	469
Ionométrie, électrodes ioniques et optodes (chapitre 2.5)	470
Matériels consommables pour chromatographie (chapitre 2.6)	471
Chromatographes phase gazeuse et supercritique (chapitre 2.7) ...	473
Chromatographes en phases liquides (chapitre 2.8)	474
Analyseurs CHN-OS (chapitre 2.9)	476
Automatisation et robotique (chapitre 2.10)	477
Organismes de contrôle de qualité (chapitre 2.11)	480

Matériels de terrain (chapitre 1.1)

BONNE ESPÉRANCE, matériels de sondage et de forage, 11 rue Gries, 67 240 Bischwiller, France

Tél. 03 88 63 24 25

EIJKELKAMP, P.O Box 4, 6987 ZG Giesbeek, Pays Bas

Tél. 31 (08 336) 1941 Télex 35 416 EYKEL NL

OBJECTIF K (ex NARDEUX), B.P.121, 11 rue de Granges Galand, F-37 552 Saint-Avertin Cedex, France

Tél. 02 47 28 74 00

Fax 02 47 28 90 22

SDEC (ex NARDEUX), BP 4233, 19 rue Edouart Vaillant, 37 000 Tours, France

Tél. 02 47 92 22 00

Fax 02 47 92 86 16

A AND L AGRICULTURAL LABORATORY INC., 1311 Woodland Avenue, Modesto, California 95 350, Etats-Unis

Tél. (209)529 4080

ELE INTERNATIONAL LTD., Eastman Way, Hemel Hempstead, Hert Fordshire HP27HB (Angleterre)

LINDQVIST INTERNATIONAL S.A., Z.I. La Marinière Bondoufle, 5 rue Gutemberg, BP 1207, 91 912 Evry Cedex 9, France

Tél. 01 60 86 44 72

Fax 01 60 86 40 23

DAIKI SOIL AND MOISTURE, 60-3 Nishiogu 7-Chome, Arakawa-Ku, Tokyo 116, Japon

KIYA SEISAKUSHU LTD., 20-8 Mukogaoka 1-Chome, Bunkyo-Ku, Tokyo 113, Japon

SOIL MOISTURE, 801 S. Kellogg Avenue, Goleta CA 93 117, États-Unis,
P.O Box 30 025 Santa Barbara, CA 93 105, États-Unis.

SEDITECH, 8 rue des Bruyères, 78 770 Thoiry, France

Tél. 01 34 87 59 59

Tests de terrain (chapitre 1.2)

Trousses d'analyses terrain sol-eau

PALINTEST LTD, Palintest House, Kingsway, Team Valley

Estate, Gateshead, Tyne and Wear, NE 110 NS, Royaume Uni.

Tél. 44-91 - 4910808

Fax 44-91 - 4825372

HNU SYSTEMS INC., 160, Charlemont Street, Newton Ma 02161, États-Unis

Fax 1-617-965 5812

INFORLAB CHIMIE, 2, Allée des Hironnelles, 77500 Chelles, France

HORIBA LTD. (Cardy), Miyanoshighash, Kisshoin

Minami-KU, Kyoto (Japon)

THE TINTOMETER LTD., Waterloo rd. Salisbury, WILTS SP1 2 JY, Royaume Uni

Tél. (0722) 327 242

Fax (0722) 412 322

MERCK-CLEVENOT, 5-9 rue Anquetil, 94736 Nogent-sur-Marne Cedex, France

Tél. 01 43 94 54 00

HACH EUROPE S.A., B.P. 229 B-5000 Namur, Belgique

Tél. (32) (81) 44-53-81

Fax (32) (81) 44 13 00

Blender and Laukart, Mundelheimer str. 45, 4100 Duisburg 25, Allemagne

Whatman Inc., 9 Bridewell Pl., Clifton NH 07014, États-Unis
Fax 201-472-6949

Lamotte Thomas scientific, 99 Hig Hill Road zt 1-295
P. O box 99, Swedesborg NH 08085-009, États-Unis
Tél. 1-800-345-2100

Ward's, 5100 West Henrietta Road, P. O box 92912
Rochester New-York 14692-9012, États-Unis
Tél. 716-359-2502 Fax 716-334-6174

Appareils autonomes légers de mesure de terrain

Divers

TESTOTERM, 27 A. rue Nationale, B.P. 100, 57602 Forbach Cedex, France
Tél. 03 87 29 29 00 Fax 03 87 87 40 79

HORIBA-CARDY FRANCE, rue L. et A. Lumière, Technoparc, 01630 St Genis-Pouilly,
France
Tél. 04 50 42 27 63 Fax 04 50 42 07 74

ASTRO-MED, Parc d'activités de Pissaloup, 1 rue Édouard Branly, 78190 Trappes,
France
Tél. 01 34 82 09 00 Fax 01 34 82 05 71

PONSELLE, 16, av. de la Pépinière, ZAE 78220 Viroflay, France
Tél. 01 30 24 62 62 Fax 01 30 24 31 85

SOLOMAT, 16, rue Jacques Tati, B.P. 187, 91006 Evry Cedex, France
Tél. 01 60 77 89 90 Fax 01 60 77 93 73

IBA-CORNING ANALYTICAL, Colchester Road, Halstead, Essex CO 92 DX, Angleterre
Tél. (0787) 475 088

ORION RESEARCH INC. 840 Memorial Drive, Cambridge MA 0 2139, États-Unis
Tél. 800 225 1480

ELE INTERNATIONAL LIM. Eastman way, Hemel Hempstead, Hertforshire HP 2 7HB,
Angleterre

SHOTT GERATE GMBH, D-6238 Hofheim, Allemagne

COLE-PARMER INSTR. 7425 north Oak Park, CHICAGO, Illinois 60 648, États-Unis

INTERLAB INSTRUMENT, av. du Général de Gaulle, 93118 Rosny-sous-Bois Cedex,
France
Tél. 01 45 28 35 91

OMNIDATA DEPT. ss, Pro Box 3489, Logan UTAH 84 321, États-Unis
Tél. (801) 753 7760

Chromatographie à phase gazeuse

PHOTOVAC INC., 134 Dow Caster, av. Unit 2, Thornhill (Ontario) L3t 123, Canada

Fluorescence X

SHLUMBERGER, rue de la Rosaie, Parc des Tanneries, 67380 Lingolsheim, France
Tél. 03 88 78 57 10

TEXAS NUCLEAR-RAMSEY, P.O. Box 9267, Austin Texas 78 766, États-Unis
Tél. (512) 836 0801

Spectroscopie Gamma

E. G ROAD G. ORTEC, 100 Midland Rd. Oak Ridge, TN 37831, États-Unis
Tél. (615) 482 4411 Fax (615) 483 0396

Microscopie optique

MC ARTHUR-K.W. KIRCK AND SONS Ltd. Winship Industrial Estate
Hilton Cambridge CB4 4BC, Royaume-Uni
Tél. (0223) 420 102 Fax (0223) 420 175

Spectro de masse (sur véhicule)

BRUCKER, 34, rue de l'Industrie, 67160 Wissembourg, France
Tél. 03 88 73 68 00 Fax 03 88 73 68 79

Broyage et tamisage (chapitre 1.4)*Broyeurs*

FRITSCH, 12 Chaussée Jules César, B P 519, 95520 Osny (Cergy-Pontoise), France
Tél. 01 30 73 84 00 Télex 609 919

Industriestrasse 8, D-6580, Idar Oberstein 1, Allemagne

RETSCH F. KURT ET CIE (pompes Verder) Parc activité de la Danne, BP 40, 95610 Eragny-sur-Oise, France

Tél. 01 34 53 31 88 Télex 605-429 Fax 01 34 64 44 50

Reinische strasse 36, PO BOx 1554, D-5657 Haan 1, Allemagne

Tél. 02 129 5561-0 Télex 859 445 Fax 02-129-8702

STOKES-PENNWALT, BP 204, 90-94 rue d'Estienne d'Orves, 95502 Rueil-Malmaison Cédex, France

ROCKLABS, P O Box 18-142, 187 Morin road Knox industrial Estate, Auckland 6, Nouvelle-Zélande

IKA, Post Fach 1165, D - 7813, Janke et Kunnel strasse, Staufen, Allemagne

Labo-Moderne, 37 rue Dombasle, 75015 Paris, France

Tél. 01 45 32 62 54 Télex 203 813 Fax 01 45 32 01 09

PERSTORP ANALYTICAL (TECATOR), Box 70, 12 chaussée Jules César, S-26301, Hoganas, Suède

BP 13, 1 rue Jean Carrasso, 97872 Bezons Cédex, France

Tél. 01 34 23 38 38 Télex 605 947 Fax 01 34 23 39 03

SPEX Inds. Inc, 3880 Park avenue, 08820, Edison, NJ États-Unis

Jobin-Yvon, B P 118, 16-18 rue du Canal, 91163 Longjumeau Cédex, France

CUSTOM LAB., PO Box 667, 32763 Orange City, Floride États-Unis

MC CRONE RESEARCH ASSOCIATES LT, 2 Mc Crone Mews, Belsize Lane NW3 5BG
London, Angleterre
Tél. 071-435-2282 Fax 071435 5270

DAIKI RIKI KOGYO, 60-3 Nishiogu 7-Chome, Arakawa-Ku Tokyo 116, Japon
Tél. 03-810-2181 Fax 03-810-2185

SOIL TEST, 2205 Lee Str., 60202 Evanston, Illinois, États-Unis
Tél. (312) 869-5500 Telex 72 4496

THOMAS SCIENTIFIC (WILEYMILL), P O Box 99, 99 High Hill Road at I-295, 08085-099,
Swedesboro, États-Unis
Télex 685 1166 Fax 609-467-3087

Tamiseurs (tous types)

FRITSCH, Industrie Strasse 8, D 6581, Idar Oberstein 1, Allemagne

GILSON, B P 45, 72 rue Gambetta, Villiers-le-Bel, 95400, France
Tél. 01 34 29 50 50 Télex 606 682 Fax 01 34 29 50 60

GILSON, 3000 Beltline Hwg., 53 562, Middleton WI
Tél. (608) 836 1551

RETSCH F, P O Box 1554, Rhinische Strasse 36, D – 5637 Haan 1, Allemagne
Tél. 02 129 55610 Télex 859 445 Fax 02 1298702

THOMAS, P O Box 99, 99 High Hill Road at I-295, 08085-0099 Swedles Bord NJ, États-
Unis
Tél. 710-991-8749 Télex 685 1156 Fax 609-467-3087

Tamis

SAULAS ET CIE, 16 rue du Buisson St Louis, 75010 Paris, France
Tél. 01 42 05 58 50

ELE INTERNATIONAL, Eastman Way, Hemel Hempstead Hertfordshire, HPZ 7 HB,
Angleterre
Tél. (0442) 218 355 Télex 825239 Fax (0442) 52474

SEAL TAMIS TRAM, 20-22 rue des Groseillers, 93100 Montreuil, France
Tél. 01 42 87 26 23 Télex 231-291 Fax 01 42 87 89 89

ENDECOTTS, Lombard Road Morden Factory Estate, 19 3 BR, London SW, Angleterre

RETSCH F. KURT ET CIE, P O Box 1554, Rheinische Strasse 36, D – 5657 Haan 1,
Allemagne
Tél. 02 129 55610 Télex 859-445 Fax 02-1298702

Balances analytiques (chapitre 1.6)

CAHN INSTR. (Bibby), ZI du rocher vert, BP 79, 77793 Nemours Cédex, France
Tél. 01 64 28 88 89 et 01 64 28 17 74

METTLER-TOLEDO, 18-20 av. de la Pépinière, 78220 Viroflay, France
Tél. 01 30 97 17 17 Fax 01 30 97 16 16

PRECISA OERLIKON (S.N.L), 6 rue Gutenberg, Z.I. de la Marinière, 91111 Evry Cédex 9,
France
Tél. 01 60 86 85 80 Fax 01 60 86 74 74

PROLABO, 12 rue Pelée – BP 369 – 75526 Paris Cédex 11, France
Tél. 01 49 23 15 00 Fax 01 49 23 15 15

SARTORIUS, 11 av. du 1^{er} Mai – 91127 Palaiseau Cédex, France
Tél. 01 69 20 93 11 Fax 01 69 20 09 22

SETARAM, 7 rue de l'Oratoire – BP 34 – 69641 Caluire Cédex, France
Tél. 04 78 29 38 38 Fax 04 78 29 63 65

AINSWORTH, A et D, Ohaus, Sauter, Shimadzu, Stanton, Volland, etc.

Séparations sur filtres et membranes (chapitre 1.7)

AMICON, GRACE S.A. – 53, rue Saint-Denis – 28231 Epernon Cédex, France

CHROMPACK – P. O Box 3 – NL 4330 AA – Middelburg, Pays-Bas
Tél. 31-1180-11251

FILTRON TECHNOLOGY, 42, route Nationale 10 – 78310 Coignières, France.

GELMAN SCIENCES, Parc club de la Haute Maison – Cité Descartes – 16, rue Galilée –
Champs-sur-Marne
77438 Marne La Vallée Cédex 2, France
Tél. 01 64 68 30 81 Fax 01 64 68 29 56

HAMILTON, P. O Box 10030 – RENO NV 89510, États-Unis

HETTICH-CERALABO, 153, av. Jean-Jaurès – 93307 Aubervilliers Cédex, France.
Tél. 01 48 34 00 74 Fax 01 48 33 15 22

INCELTECH, Rue Haute – 21310 Tanay, France.

LIDA-INTERCHIM, BP 15 – 213, av. J.-F. Kennedy – 03103 Montluçon, France.
Tél. 04 70 03 88 55 Fax 04 70 03 82 60

MERCK E., Frankfurter strasse 250 – D-6100 Darmstadt, Allemagne.

MICROGON INC. (DYNAGARD) Laguna Hills – CA 92653, États-Unis.

MILLIPORE-WATERS, Rue Jacques Monod/Rond-point des Sangliers – 78280 Guyancourt, France
Tél. 01 30 12 70 00 Fax 01 30 12 71 82

NORTON-PAMPUS, 4 rue de Salonique – BP 132 – 95103 Argenteuil Cédex, France.
Tél. 01 39 82 02 62

PORETICS (SERLABO) BP 82 – 94382 Bonneuil sur Marne Cédex, France.

SARTORIUS AG : P. O Box 3243 – D-3400 Goettingen, Allemagne
Tél. (551) 308-0 Fax (551) 308-289

SCHLEICHER ET SCHUELL, P. O Box 4 – D-3354 Dassel, Allemagne.
Tél. 05561-791-0 Fax 05564 – 2309

SCHOTT, Geschäftsbereich Chemie – Postfach 2480 – W-6500 Mainz 1, Allemagne

SGF, 15 allées de Bellefontaine – 31100 Toulouse, France
Tél. 05 61 40 85 85 Fax 05 61 41 51 78

WHATMAN SCIENTIFIC LTD., Whatman House – St Leonard Road 20/20 – Kent ME 16
OLS, Royaume-Uni
Tél. 44 622 676670 Fax 44 622 677611

Spectrométrie moléculaire (chapitre 2.2)

Principaux fournisseurs en France

Colorimètres-comparateurs visuels et colorimètres modulaires simples

CIFEC, 12, bis rue du Commandant Pilot – 92000 Neuilly-sur-Seine, France.
Tél. 01 46 37 54 02

PIERRON, 4, rue Gutenberg, BP 609 – 57206 Sarreguemines, France

Spectrophotométrie

I.L.O., avenue du Général de Gaulle. Tour de bureaux – Rosny II – 93118 Rosny-sous-Bois, France.
Tél. 01 49 35 19 44

BIOBLOCK, rue Sébastien Brant – 67400 Illkirch, France.
Tél. 01 88 67 14 14

OSI, 141 rue de Javel – 75739 Paris Cédex 15, France.
Tél. 01 45 54 97 31

ROUCAIRE (distributeur METHROM) : BP 65 – 78143 Vélizy-Villacoublay, France.
Tél. 01 30 67 75 00

SECOMAM (ex JEAN ET CONSTANT), 4 rue des Charpentiers, BP 106, 95 334 Domont Cédex, France
Tél. 01 39 35 42 00 Fax 01 39 91 30 18

Autres fournisseurs

Spectromètres IR proche-visible-proche UV

ALLTECH ASSOCIATES FRANCE, BP 11, 59242 Templeuve, France
Tél. 03 20 79 25 25 Fax 03 20 59 33 69

BECKMAN INSTRUMENTS, 92-94 chemin des Bourdons, 93220 Gagny, France
Tél. 01 43 01 70 00 Fax 01 43 81 16 80

FISCHER SCIENTIFIC CO, 711, Forbes ave. Pittsburg P.A 15219, États-Unis
Tél. 1 412 562 8300

GBC SCIENTIFIC EQUIPMENT, 22, Brooklyn av., Dandenong, Victoria 3175, Australie

HEWLETT-PACKARD, 1, av. du Canada, 91947 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 82 60 60 Fax 01 69 82 60 61

HITACHI INSTRUMENTS, 24-14 Mishi Shimbashi, 1-Chome Minatoku, Tokyo, Japon

KONTRON INSTRUMENTS, 2 av. du Manet, B.P. 81, 78185 St-Quentin-en-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 57 66 00 Fax 01 30 44 23 57

NICOLET, 16, av. Jean d'Alembert, Z.I. de Pissaloup, BP 118, 78192 Trappes, France
Tél. 01 30 66 33 30 Fax 01 30 66 70 36

PERKIN-ELMER, BP 304, Montigny le Bretonneux, 78054 St-Quentin-en-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

PHARMACIA-LKB FRANCE, BP 210, 78051 St Quentin-en-Yvelines Cédex, France

BIORITECH, 7, voie de l'Ormaille, Janville sur Juine, 91510 Lardy, France
Tél. 01 60 82 60 44 Fax 01 60 82 29 40

SHIMADZU CORP. EUROPE, Albert Hahn Strass, D-4100 Duisburg 2/9
6-10, Postfach 29 02 60

SPECTRONICS CORP., 956, Brush Hollow Road, P.O. BOx 483, Westbury, New York,
11590, États-Unis

VARIAN, 7, av. des Tropiques, B.P. 12, 91941 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 86 38 38 Fax 01 69 28 23 08

BIO-RAD, 94,96, rue Victor-Hugo, 94200 Ivry Sur Seine, France
Tél. 01 49 60 68 34 Fax 01 46 71 24 67

GIL FORD products – CIBA – CORNING, 132, Artino St., Oberlin OH 44074, États-
Unis
Fax 216-774-3939

MALVERN, 30, rue J. Rostan, 91893 Orsay Cédex, France
Tél. 01 60 19 02 00 Fax 01 60 19 13 26

MILTON ROY, E. Vlietimckstraat 20, B-8400, Oostende, Belgique

OMEGA OPTICAL, P.O. Box 573, 3, Grove St, Brattle boro VT 05301, États-Unis
Fax 802 254 3937

THE TINTOMETER-LOVIBOND – OSI, Schleefstrasse 84, D-4600 Dortmund 41,
Allemagne

BACHARACH-COLEMAN, 625 Alpha drive, Pittsburgh PA 15328, États-Unis
Fax (412) 963 2091

Appareils à guide optique souple à immersion (dans le visible)

HEWLETT-PACKARD, 1, av. du Canada, 91947 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 82 60 60 Fax 01 69 82 60 61

GUIDED WAVE INC., 5190 Golden Foothill Parkway, El Dorado Hills CA 95630, États-
Unis

METHROM, Oberdorstrasse 68, CH-9 100 Erisau, Appenzell, Suisse.

Appareils à guide optique souple à immersion (dans l'I.R)

AXIOM ANALYTICAL INC, 18103 C-Sky Park south, Irvine CA 92714, États-Unis
Fax 1-714-7579306

PERSTORP (NIRS SYSTEM), 1-3, rue Jean Carrasso, B.P. 13, 95871 Bezons Cédex,
France
Tél. 01 34 23 38 38 Fax 01 34 23 39 03

BRUKER, 34, rue de l'Industrie, 67160 Wissembourg, France
Tél. 03 88 73 68 00 Fax 03 88 73 68 79

ORIEL-LOT, 9, av. de Laponie. Z.A. de Courtaboeuf, 91951 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 07 20 20 Fax 01 69 07 23 57

EURO-LABO, 35, rue de Meaux, 75019 Paris, France
Tél. 01 42 08 01 28 Fax 01 42 08 13 65

Spectromètres d'absorption atomique (chapitre 2.3)

- FISONS-ARL, 85, av. Aristide Briand, 94110 Arcueil, France
Tél. 01 47 40 48 40 Fax 01 45 46 22 50
- HITACHI (voir SKALAR), 24-14, Mishi Shimbashi-Chome MINATO KU, Tokyo, Japon
- PERKIN-ELMER, BP 304, Montigny-le-Bretonneux, 78054 St-Quentin-en-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00
- PHILIPS-UNICAM, 105, rue de Paris, BP 122, 93003 Bobigny Cédex, France
Tél. 01 49 42 81 55 Fax 01 49 42 80 30
- SHIMADZU EUROPE (Touzart et Matignon) Albert Hahnstrasse 6-10, D-4100 Duisburg 29, Allemagne
Postfac 29 02 60
- THERMO-JARRELL ASH, 8E Forge Parkway, Franklin MA 02038, États-Unis
- THERMO JARREL ASH, 13, rue de la Perdrix, BP 50321, 95940 Roissy CDG, France
Tél. 01 48 63 78 00 Fax 01 48 63 27 60
- VARIAN, 7, av. des Tropiques, BP 12, 91941 Les Ulis, France
Tél. 01 69 86 38 38 Fax 01 69 28 23 08
- SPECTRA INSTRUMENTATION, 21, rue Marc Seguin, Z.I Mitry-Compans, 77292 Mitry-Mory, France
Tél. 01 64 27 22 11 Fax 01 64 27 37 61
- GBC Scientific equipment (SKALAR), 22, Brooklyn Av., Dandenong Victoria 3175, Australie

Spectromètres d'émission (chapitre 2.4)

Photomètres de flamme

- BIOBLOCK SCIENTIFIC, Parc d'innovation 67 403 Illkirch Cédex, France
Tél. 03 88 67 14 14 Fax 03 88 67 11 68
- LANGE, 19 bd Georges Bidault, 77 183 Croissy Beaubourg, France
Tél. 01 64 62 07 17 Fax 01 64 62 24 14

(Voir aussi chapitre 2.3; Absorption atomique)

Spectrométrie d'arc et étincelle

- BAIRD ANALYTICAL INSTR., 125 Middlesex Thpk, Bedford, MA 01780, États-Unis
Fax 617-276-6510
- BAIRD ANALYTICAL INSTR, Les Rives de Seine, 10 quai de la borde, bâtiment C, 91 130 Ris-Orangis, France
Tél. 01 69 43 44 55 Fax 01 69 43 23 49
- SHIMADZU EUROPE (Touzart et Matignon) Albert Hahnstrasse 6-10, D-4100 Duisburg 29, Allemagne
Postfac 29 02 60

THERMO-JARRELL ASH, 8E Forge Parkway, Franklin MA 02038, États-Unis
 THERMO JARREL ASH, 13, rue de la Perdrix, BP 50321, 95940 Roissy CDG, France
 Tél. 01 48 63 78 00 Fax 01 48 63 27 60

Spectromètres ICP et ICP-MS

BAIRD ANALYTICAL INSTR., 125 Middlesex Thpk, Bedford, MA 01780, États-Unis
 Fax 617-276-6510

BAIRD ANALYTICAL INSTR, Les Rives de Seine, 10 quai de la borde, bâtiment C, 91 130
 Ris-Orangis, France
 Tél. 01 69 43 44 55 Fax 01 69 43 23 49

FINNIGAN MAT, 355 River Oaks Pkwy, San Jose, CA 95 134, États-Unis
 Fax 408 433 4823

FINNIGAN MAT, Parc club Orsay Université, 2 place J. Monod, 91893 Orsay Cédex,
 France
 Tél. 01 69 41 98 00 Fax 01 69 41 98 16

FISONS-ARL, 85, av. Aristide Briand, 94110 Arcueil, France
 Tél. 01 47 40 48 40 Fax 01 45 46 22 50

GBC Scientific equipment, 22, Brooklyn Av., Dandenong Victoria 3175, Australie

HEWLETT-PACKARD, 3495 Deer Creek Rd., Palo Alto, CA 94 304, États-Unis

HEWLETT-PACKARD, 1 Avenue du Canada, 91 947 Les Ulis Cédex, France.
 Tél. 01 69 82 60 60 Fax 01 69 82 60 61

JOBIN YVON, 16-18 Rue du Canal, 91165 Longjumeau Cédex, France
 Tél. 01 64 54 13 00 Fax 01 69 09 90 88

PERKIN-ELMER, BP 304, Montigny-le-Bretonneux, 78054 St-Quentin-en-Yvelines
 Cédex, France
 Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

QUESTRON CORP., PO Box 2387, Princeton, NJ 08543, États-Unis
 Fax 609 587 0513

THERMO JARREL ASH, 13, rue de la Perdrix, BP 50321, 95940 Roissy CDG, France
 Tél. 01 48 63 78 00 Fax 01 48 63 27 60

VARIAN, 7, av. des Tropiques, B.P 12, 91941 Les Ulis, France
 Tél. 01 69 86 38 38 Fax 01 69 28 23 08

Ionométrie, électrodes ioniques et optodes (chapitre 2.5)

ALTECH ASSOCIATES FRANCE, B.P. 11, 59242 Templeuve, France
 Tél. 03 20 79 25 25 Fax 03 20 59 33 69

BECKMAN INSTRUMENTS, 92-94, chemin des Bourdons, 93220 Gagny, France
 Tél. 01 43 01 70 00 Fax 01 43 81 16 80

BRAN AND LUEBBE, Analyzing Technologies Inc. (Technicon)
 Z.I. Le Chêne sorcier, BP 61, 78340 Les Clayes-sous-Bois, France
 Tél. 01 30 81 81 81 Fax 01 30 55 96 94

BRINKMAN INSTRUMENTS (Metrohm), One Cantiguage Rd.
 P.O Box 1019 Westbury NY 11590, États-Unis
 Fax 516-334-7506

- DIONEX CORP., 103, av. Pierre Grenier, 92100 Boulogne-Billancourt, France
Tél. 01 46 21 66 66 Fax 01 46 21 13 69
- FLUKA – L'isle d'Abeau Chesnes – BP 701, 38297, St-Quentin-Fallavier Cédex, France
- INGOLD, Prolabo Labo-moderne, Siemensstrasse 9, D-6374 Steubbac/TS, Allemagne
- LACHAT INSTRUMENT, 6645 W-Mill road, Milwaukee WI 53209, États-Unis
Fax 414-358-4206
- PERSTORP ANALYTICAL – TECATOR, 1-3, rue Jean Carrasso, BP 13, 95871 Bezons
Cédex, France
Tél. 01 34 23 38 38 Fax 01 34 23 39 03
- RADIOMETER-TACUSSEL, 8, rue Edmond Michelet, BP 80, ZA La Fontaine du Vaisseau,
93360 Neuilly Plaisance, France
Tél. 01 43 09 81 60 Fax 01 43 09 81 41
- SKALAR ANALYTIQUE, 40, quai d'Issy-les-Moulineaux, 75015 Paris, France
Tél. 01 45 54 75 25 Fax 01 45 57 69 04
- WATERS-MILLIPORE, BP 307, 78054 Saint-Quentin-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 12 70 00 Fax 01 30 12 71 80
- HORIBA LTD Kyoto, Japon
Tél. (81) 75-313-8123
- LABO MODERNE, 37, rue Dombasle, 75015 Paris, France
Tél. 01 45 32 62 54 Fax 01 45 32 01 09
- ORION RESEARCH, 529, Main Street, Boston MA 02129, États-Unis
- METTLER-TOLEDO, 18-20, av. de la Pépinière, 78220 Viroflay, France
Tél. 01 30 97 17 17 Fax 01 30 97 16 16
- CORNING-BIBBY, Z.I du Rocher Vert, B.P 79, 77793 Nemours Cédex, France
Tél. 01 64 28 88 89 Fax 01 64 88 17 74
- NOVA BIOMEDICAL FRANCE, 15, av. du Québec, BP 632, 91965 Les Ulis, France
Tél. 01 69 07 01 05 Fax 01 69 07 01 60
- OSI, 141, rue de Javel, 75739 Paris Cédex 15, France
Tél. 01 45 54 97 31 Fax 01 45 54 26 28
- HACH EUROPE S.A. BP 229, 5000 Namur, Belgique
Tél. 32 81 44 53 81 Fax 32 81 441 300
- PROLABO, 54 rue Roger Salengro, 94 126 Fontenay-sous-Bois Cédex, France
Tél. 01 45 14 85 00 Fax 01 45 14 85 15
- METROHM, Oberdorfstrasse 68, Herisau Appenzell CH-9100, Suisse
- ROUCAIRE, 20, av. de l'Europe, BP 65, 78143 Velizy Cédex, France
Tél. 01 30 67 75 00 Fax 01 30 70 87 20

Matériels consommables pour chromatographie (chapitre 2.6)

- MERCK-CLEVENOT, 5-9, rue Anquetil, BP 8, 94736 Nogent-sur-Marne Cédex, France
Tél. 01 43 94 54 00 Fax 01 48 76 58 15
- ALLTECH ASSOCIATES INC., 2051 Waukegan Road, Deerfield IL 60015, États-Unis
Tél. 312-948-8600 Fax 313-948-1078

BIO-RAD S.A., 94-96 rue Victor Hugo, BP 220, 94203 Ivry-sur-Seine, France
Tél. 01 49 60 68 34 Fax 01 46 71 24 67

WHATMAN INC., St Léonard Road, Maidstone Kent GB-ME 16025, Royaume-Uni
Tél. 0622 67 66 70 Fax 0622 677 011

distribué par PROLABO ; TOUZART ET MATIGNON ; OSI ; POLY-LABO...

LKB – PRODUK TEX A.B - PHARMACIA, Box 305, S- 16126 Bromma, Suède
Tél. 46(8) 98 00 40 Telex 10492

distribué par PHARMACIA-FRANCE, BP 210, 78051 St Quentin Yvelines Cédex, France

INTERCHIM, B.P 15, 213, av. J.F. Kennedy, 03103 Montluçon, France
Tél. 04 70 03 88 55 Fax 04 70 03 82 60

HEWLETT-PACKARD, Parc d'Activité du Bois Briard, 2, av. du Lac, 91040 Evry Cédex, France

SPECTRA-PHYSIC, AUTOLAB DIV. 3333 N. First Street, San José CA 95134, États-Unis
Fax 408-432-0203

SPECTRA-PHYSICS, 2 avenue de Scandinavie, Z.A. de Courtaboeuf, BP 28, 91946 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 07 99 56 Fax 01 69 07 99 56

BRUKER, 34, rue de l'Industrie, 67160 Wissembourg, France
Tél. 03 88 73 68 00 Fax 03 88 73 68 79

GILSON ELECTRONICS, 3000 W. Beltine Hwy. Middleton WI 53562, États-Unis
Fax 608-831-4451

GILSON MEDICAL ELECTRONICS, 72, rue Gambetta, BP 45, 95400 Villiers-le-Bel, France
Tél. 01 34 29 50 50 Fax 01 34 29 50 60

MILLIPORE-WATERS Co., Bedford MA 01730, États-Unis
Tél. (617) 275-9200

MILLIPORE-WATERS, BP 307, 78054 Saint-Quentin-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 12 70 00

ANALYTICHEM INTERNATIONAL (France : PROLABO), 24201 Frampton Ave. Harbor City CA. 90710, États-Unis

PHARMACIA-LKB, Box 175, S-75104 Uppsala 1, Suède

SUPELCO INC., Supelco park, Bellafonte PA 16823, États-Unis
Fax 814-359-3044

SUPELCO, 20 quater, rue Schnapper, 78101 Saint-Germain-en-Laye Cédex, France
Tél. 01 34 51 12 13 Fax 01 39 73 62 00

MATHESON GAS PRODUCTS INC., 30, Seaview Dr, Secausus NJ 07096, États-Unis
Fax 201-867-4572

FLUKA CHEMICAL CORP., 27, rue des trois frontières, 68110 Illzach - Ile Napoléon, France
Tél. 03 89 61 75 65 Fax 03 89 61 77 76

HAMILTON Co (France : Touzart et Matignon), 4970 Energy way, Reno NV 89502, États-Unis
Fax 702-323-7259

ISCO INC. BOX 5347, 4700 Superior Ave. Lincoln NE 68505, États-Unis
Fax 402-464-4543

J.T. BADER INC., 222, Red School Ln., Phillipsburg NJ 08865, États-Unis
Fax 908-859-9318

SCHLEICHER AND SCHUELL INC. Postfach 4, D-3354 Dassel, Allemagne

SCHLEICHER AND SCHUELL, 5 rue des Fontanelles, ZAI du Petit Parc, 78920 Ecquevilly, France

CERA-LABO, 153, av. Jean-Jaurès, 93307 Aubervilliers Cédex, France
Tél. 01 48 34 00 74 Fax 01 48 33 15 22

Chromatographes phase gazeuse et supercritique (chapitre 2.7)

Chromatographie en phase gazeuse

CARLO-ERBA-FISONS INSTRUMENTS, Bishop meadox Rd., Lough Borough, Leics, Angleterre LE11 ORG

Fax 0509-23 1893

PERKIN-ELMER CORP. 761 Main avd. Norwalk CT 06859, États-Unis
Fax 203-762-6000

PERKIN-ELMER, BP 304 Montigny Le Bretonneux 78054 St-Quentin-en-Yvelines, France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

SHIMADZU SCIENTIFIC INSTRUMENTS INC. 3-Kanda-Nishikicho 1-Chome (Roucaire) Chiyoda-Ku Tokyo, Japon

Fax 03 32 19 5710

VARIAN INSTRUMENTS, 220 Humboldt Cr., Sunnyvale CA 94089, États-Unis
Fax 408-744-0261

VARIAN, 7 av. des Tropiques, BP 12, 91941 Les Ulis, France
Tél. 01 69 86 38 38 Fax 01 69 28 23 08

HEWLETT-PACKARD CO., 3495 Deer Creek Rd, Palo Alto CA. 94304, États-Unis

HEWLETT-PACKARD, 1 av. du Canada, 91947 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 82 60 60 Fax 01 69 82 60 61

ALLTECH ASSOCIATES, 2051, Waukegan Rd. Deerfield IL. 60015, États-Unis
Tél. 1-708-948

NICOLET INSTRUMENTS CORP. 5225-1 Verona Road Madison WI 53711, États-Unis
Fax 608-273-5046

NICOLET FRANCE, 16, av. Jean d'Alembert, Z.I de Pissaloup 78192 Trappes
Tél. 01 30 66 33 30 Fax 01 30 66 70 36

CHROMPACK INTERNATIONAL, Kuipersweg 6, P.O Box 8033 Middelburg, Pays-Bas

CHROMPAC FRANCE, 5, rue de la Terre de Feu, Z.A de Courtaboeuf BP 20 91941 Les Ulis, France
Tél. 01 69 07 36 52 Fax 01 69 07 75 40

Chromatographie supercritique

DIONEX S.A, 103, av. Pierre Grenier 92100 Boulogne-Billancourt, France
Tél. 01 46 21 66 66

DIONEX Co. 1228 Titan Way, P.O Box 3603, Sunnyvale CA 94088, États-Unis
Tél. (408) 737-0700 Fax (408) 730-9403

ISCO INC. Box 5347, 4700 Superior Ave. Lincoln NE 68505, États-Unis
Fax 402-464-4543

SUPREX CORPORATION, 125, William Pitt Way, Pittsburg P.A 15238, États-Unis

TOUZART ET MATIGNON, 8, rue Eugène Henaff, BP 52, 94403 Vitry-sur-Seine Cédex,
France
Tél. (1) 46 80 85 21 Fax (1) 46 80 45 18

NICOLET- FRANCE (Cf. ci-dessus, CPG)

Chromatographes en phases liquides (chapitre 2.8)

Divers (HPLC)

PHARMACIA-LKB, S-75182, Uppsala, Suède

PHARMACIA, B.P 210, 78051 St-Quentin-en-Yvelines, France
Tél. 01 30 64 34 00 Fax 01 30 43 44 45

ALLTECH ASSOCIATES, 2051, Waukegan Rd. Deerfield IL. 60015, États-Unis
Tél. 1-708-948

ALLTECH FRANCE, BP 11, 59242 Templeuve
Tél. 03 20 79 25 25 Fax 03 20 59 33 69

DIONEX CORP., 1228 Titan Way Sunnyvale CA 94086, États-Unis

DIONEX, 103, av. Pierre Grenier, 92100 Boulogne-Billancourt, France
Tél. 01 46 21 66 66 Fax 01 46 21 13 69

FISONS INSTRUMENTS (CARLO-ERBA), Bishop meadox Rd., Lough Borough,
Leics, Angleterre LE11 ORG
Fax 0509-23 1893

FISONS INSTRUMENTS, 85, av. Aristide Briand, 94110 Arcueil, France
Tél. 01 47 40 48 40 Fax 01 45 46 22 50

GILSON ELECTRONICS, 3000 W. Beltine Hwy. Middleton WI 53562, États-Unis
Fax 608-831-4451

GILSON MEDICAL ELECTRONICS, 72, rue Gambetta, BP 45, 95400 Villiers-le-Bel,
France
Tél. 01 34 29 50 50 Fax 01 34 29 50 60

HEWLETT-PACKARD CO., 3495 Deer Creek Rd, Palo Alto CA. 94304, États-Unis

HEWLETT-PACKARD, 1, av. du Canada, 91947 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 82 60 60 Fax 01 69 82 60 61

ISCO INC. BOX 5347, 4700 Superior Ave. Lincoln NE 68505, États-Unis
Fax 402-464-4543

ROUCAIRE, 20, av. de l'Europe, BP 65, 78143 Velizy-Villacoublay Cédex, France
Tél. 01 30 67 75 00 Fax 01 30 70 87 20

NICOLET INSTRUMENTS CORP. 5225-1 Verona Road Madison WI 53711, États-Unis
Fax 608-273-5046

NICOLET, 16, av. Jean d'Alembert, Z.I de Pissaloup 78192 Trappes, France
Tél. 01 30 66 33 30 Fax 01 30 66 70 36

PERKIN-ELMER CORP. 761 Main ave. Norwalk CT 06859, États-Unis
Fax 203-762-6000

PERKIN-ELMER, BP 304 Montigny-Le-Bretonneux 78054 St-Quentin-en-Yvelines,
France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

SHIMADZU SCIENTIFIC INSTRUMENTS INC. 3-Kanda-Nishikicho 1-Chome, Chiyoda-Ku
Tokyo, Japon
Fax 03 32 19 5710

SPECTRA-PHYSICS, AUTOLAB DIV. 3333 N. First Street, San Jose CA 95134, États-Unis
Fax 408-432-0203

SPECTRA-PHYSICS, 2 av. de Scandinavie Z.A de Courtaboeuf B.P 28, 91941 Les ULIS
Cédex, France
Tél. 01 69 07 99 56 Fax 01 69 07 60 93

TREMETRIDS INC. 2215 Grand Ave. PKWY Austin TX 78728, États-Unis
Fax 512-251-1597

VARIAN INSTRUMENTS GRUP, 220 Humboldt Cr., Sunnyvale CA 94089, États-Unis
Fax 408-744-0261

VARIAN, 7, av. des Tropiques, BP 12, 91941 Les Ulis, France
Tél. 01 69 86 38 38 Fax 01 69 28 23 08

Chromatographes ioniques

DIONEX CORP., 1228 Titan Way, P.O Box 3603, Sunnyvale CA 94088, États-Unis
Tél. (408) 737-0700 Fax (408) 730-9403

DIONEX, 103, av. Pierre Grenier, 92100 Boulogne-Billancourt, France
Tél. 01 46 21 66 66 Fax 01 46 21 13 69

METROHM, Oberdorfstrasse 68 CH-9101 Herisau Appenzell, Suisse
Tél. 071/53 11 33 Fax 071/52 11 14

WATERS-MILLIPORE, 34, Maple street, Midford Massachussetts 01757, États-Unis
Tél. 617-478-2000

MILLIPORE, B.P 307, 78054 St-Quentin-en-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 12 70 00 Fax 01 30 12 71 80

WESCAN INSTRUMENTS INC. (ALLTECH FRANCE) 3018 Scott Bld. Santa Clara CA
95050, États-Unis
Tél. (408) 727-3519 Telex 171627 ATTN : WESCA

ALLTECH ASSOCIATES, 2051, Waukegan Rd. Deerfield IL. 60015, États-Unis
Tél. 1-708-948

PERKIN-ELMER CORP. 761 Main avd. Norwalk CT 06859, États-Unis
Fax 203-762-6000

PERKIN-ELMER, BP 304 Montigny-Le-Bretonneux, 78054 St-Quentin-en-Yvelines,
France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

Analyseurs CHN-OS (chapitre 2.9)

Analyseurs voie sèche

ANTEK (SOPARES) : 51 bis rue Raymond Lefèvre, 94257 Gentilly Cédex, France
Tél. 01 49 86 44 01 Fax 01 45 47 07 77

DANY SPA (STANG INSTRUMENTS) – 42, viale Elvezia, 1-20.052 Monza (Milano), Italie
45, allées des Platanes – 93320 Les-Pavillons-sous-Bois, France
Tél. 01 48 50 07 18 Telex STANG 232-579

DOHRMANN (ROSEMOUNT ANALYTICAL) 3240 Scott Boulevard, Santa Clara – CA 95
054, États-Unis
Tél. (800) 538-7708 Fax (408) 727-1601

FISONS INSTRUMENTS S.A (ex. ERBA-SCIENCES, CARLO-ERBA) – VG Instruments,
ARL, 85, av. Aristide Briand – 94117 Arcueil Cédex, France
Tél. 01 47 40 48 40 Fax 01 45 46 22 50

LECO FRANCE – ZAC « Les Doucettes », 22, av. des Morillons, BP 74 — 95144 Gar-
ges-les-Gonesses, France
Tél. 01 39 93 98 00 Fax 01 39 86 41 05

PERKIN-ELMER (COLEMAN) 1, av. Franklin – Montigny-le-Bretonneux, BP 304 – 78054
Saint-Quentin-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

TECHMATION, 20 quai de la Marne, Paris, France
Tél. 01 42 00 11 05 Fax 01 42 40 37 80

WÖSTHOFF H. (BRAN-LUBBE) Z.I. « Le Chêne sorcier », BP 61 – 78340 Les-Clayes-
sous-Bois, France
Tél. 01 30 81 81 81 Fax 01 30 55 96 94

Analyseurs voie humide

BÜCHI (ROUCAIRE) : Postfach CH-9230 Flawil, Suisse
20, av. de l'Europe – BP 65 – 78143 Vélizy-Villacoublay Cédex, France
Tél. 01 30 67 75 00 Fax 01 30 70 87 20

GERHARDT (OSI) 141, rue de Javel – 75739 Paris Cédex 15, France
Tél. 01 45 54 97 31 Fax 01 45 54 26 28

HACH EUROPE (PROLABO) Chaussée de Namur, 1-B-5150 Floriffoux, Belgique
54, rue Roger Salengro – 94 126 Fontenay-sous-Bois Cédex, France
Tél. 01 45 14 85 00 Fax 01 45 14 85 15

HERAEUS-FOSS-LEYBOLD (+ UIC USA) Z. A. Courtaboeuf, 4, av. de l'Atlantique –
91941 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 07 65 00 Fax 01 69 28 12 45

HEWLETT-PACKARD, Route 41 – Starr road – Avondale P.A – 19311, États-Unis
1, av. du Canada – 91947 Les Ulis Cédex
Tél. 01 69 82 60 60 Fax 01 69 82 60 61

- LABCONCO CORP. – 8811, Prospect ave. – Kansas City – MO 64132, États-Unis
Tél. 1-816-33-8811 Fax 816-363-0130
- MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED (PROLABO, EUROPEAN PROSUMER, TOU-
ZART-MATIGNON) S-2, Marunouchi, 2, Chome, Chiyuda-Ku — Tokyo 100, Japon
Tél. (0.) 455-4220 Fax (03) 455-4233
- TECATOR (PERSTORP ANALYTICAL) 1-3, rue Jean Carrasso, BP 13 – 95871 Bezons
Cédex, France
Tél. 01 34 23 38 38 Fax 01 34 23 39 03
- VELP (Labo-moderne) 37, rue Dombasle – 75015 Paris, France
Tél. 01 45 32 62 34 Fax 01 45 32 01 09
- VERRE ET TECHNIQUE (BICASA) 90, av. de la Convention, 94117 Arcueil Cédex, France
Tél. 01 54 73 30 30 Télex 202 279F
- WESCAN INSTR. IN. (All Tech France) 2051 Waukegan road, Deerfield – IL 60015,
États-Unis
BP 11 – 59242 Templeuve, France
Tél. 03 20 79 25 25 Fax 03 20 59 33 69

Automatisation et robotique (Chapitre 2.10)

Analyse à flux continu segmenté

- ALLIANCE instruments, ZA les bosquets 4, BP 31, 95540 Mery-sur Oise, France
TÉL. 01 30 36 24 24 FAX 01 30 36 24 20
- ALPKEM – PERSTORP ANALYTICAL CO., P.O Box 1260 Clackamas, OK 97015, États-
Unis
Tél. 503 657 3010 Fax 503 657 5288
- ALPKEM – PERSTORP AN. CO, 1-3 rue J. Carrasso, BP 13, 95871 Bezons Cedex, France
- CARLO ERBA – FISONS, 85 avenue Aristide Briand, 94110 Arcueil, France
Tél. 01 47 40 48 40 Fax 01 45 46 22 50
- FONTENILLE S.A, 71 grande rue St Michel, 31400 Toulouse, France,
– NEOTECHNIC, 15 rue Guyton de Morveau, 75013 Paris, France
– DF TECHNOLOGIE DIFFUSION FRANCE, Zone d'activités de Sautes, rue de l'Industrie,
11800 Trèbes, France
Tél. 01 68 78 77 43
- ROCHE, 52 Bd du Parc, 92521 Neuilly-sur-Seine Cédex, France
Tél. 01 46 40 50 00 Fax 01 46 40 52 92
- SKALAR ANALYTICAL, Spinveld 62, NL-4815 Breda HT, Pays-Bas
- SKALAR ANALYTIQUE, 40 quai d'Issy-les-Moulineaux, 75015 Paris, France
Tél. 01 45 54 75 25 Fax 01 45 57 69 04
- RADIOMETER – TACUSSEL, 8 rue Edmond Michelet, BP 80, ZA La fontaine du Vais-
seau, 93360 Neuilly-Plaisance, France
Tél. 01 43 09 81 60 Fax 01 43 09 81 41
- METTLER – TOLEDO, 18-20 avenue de la Pépinière, 78220 Viroflay, France
Tél. 01 30 97 17 17 Fax 01 30 97 16 16
- ALFA LAVAL – BRAN-LUEBBE, Zi « Le chêne sorcier », BP 61, 78340 Les Clayes-
sous-Bois, France
Tél. 01 30 81 81 81 Fax 01 30 55 96 94

– NORTON PLASTICS, P.O Box 350 Akron Ohio 44309, États-Unis

Matériels FIA

CHEMLAB INSTR. LTD Hornminster House, 129 Upminster road, Hornchurch, Essex RM 11 3X, Grande-Bretagne

DIONEX CORP., 103, av. Pierre Grenier, 92100, Boulogne-Billancourt, France
Tél. 01 46 21 66 66 Fax 01 46 21 13 69.

LACHAT, 10500 N Port Washington Rd., Mequon, W.I. 53092, États-Unis
Tél. 414-241-3872 Fax : 414-241-5128.

PERSTORP ANALYTICAL; 1-3, rue Jean Carrasso, B.P. 13, 95871 Bezons Cédex, France
Tél. 01 34 23 38 38 Fax : 01 34 23 39 03.

ROUCAIRE-EPPENDORF, 20 av. de l'Europe, BP 65, 78143 Vélizy Villacoublay Cédex, France
Tél. 01 30 67 75 00 Fax : 01 30 70 87 20.

SKALAR USA INC., 40 quai d'Issy-les-Moulineaux, 75015 Paris, France
Tél. 01 45 54 75 25 Fax 01 45 57 69 04.

Bras robotiques

ANATECH-ITEC : 42, av. Chanoine Cartellier – 69230 St-Genis-Laval, France
Tél. 04 72 39 97 88 Téléx : 306 612

ARL-FISONS INSTR., 85, av. Aristide Briand – 94110 Arcueil, France
Tél. 01 47 40 48 40 Fax 01 45 46 22 50

HEWLETT-PACKARD S.A., Meyrin, Suisse
Tél. (022) 78 08 111 Fax (022) 78 08 542

HEWLETT-PACKARD, 1 av. du Canada – 91947 Les Ulis Cédex, France
Tél. 01 69 82 60 60

MICROBOT (MINIMOVER-S), Menlo Park C.A, États-Unis

PERKIN-ELMER, BP 304 – Montigny-le-Bretonneux – 78054 St-Quentin-en-Yvelines Cédex, France
Tél. 01 30 85 63 63 Fax 01 30 85 63 00

PROLABO-AID, 54 rue Roger Salengro, 94 126 Fontenay-sous-Bois Cédex, France
Tél. 01 43 55 44 88

ZYMARK, ZAC Paris-Nord II – 13, rue de la Perdrix – BP 40016 – 95911 Roissy Charles-de-Gaulle Cédex, France
Tél. 01 48 63 71 35 Fax 01 48 63 71 53

TECAN INC., P-O Box 13953, Research Triangle PK, NC 27 709, États-Unis
Tél. 919 361 5200 Fax 919 362 5201

SCIOLOG INC., 7 778 Noll Valley Rd., Verona WI 53 593, États-Unis
Tél. 608 798 1280 Fax 608 798 1281

Matériels automatisés divers pour l'analyse du sol

BECKMAN BIOANALYTIQUE, 92-94, chemin des Bourdons – 93220 Gagny, France
Tél. 01 43 01 70 00

BERTHOLD ANALYSE INSTRUMENTATION (TECAN), 6, rue du Maréchal Ferrant – 78990
Elancourt, France
Tél. 01 30 62 31 12

CENTURION INTERNATIONAL INC., P.O Box 82846 – Lincoln Nebraska 68501, États-
Unis

CUSTOM EQUIPMENT INC., 205, E. Michigan av. – Orange city – Floride 32763, États-
Unis

Fax : 904 775 9890

EURO/DPC LTD, 31, Station Lane – Witney – Oxon OX8 6AN – Royaume-Uni
Tél. (0993) 702 977 Fax (0993) 778 155

GBC SCIENTIFIC EQUIPMENT, 22, Brooklyn avenue – Dandenong Victoria, Australie
3175
Tél. 03 793 1448

GILSON MEDICAL ELECTRONICS, 72, rue Gambetta – BP 45 – 95400 Villiers-le-Bel,
France
Tél. 01 34 29 50 50

HAMILTON-TOUZART ET MATIGNON, 8, rue Eugène Hénaff – BP 52 – 94403 Vitry-sur-
Seine Cédex, France
Tél. 0146 80 85 21 Fax 01 46 80 45 18

ISABERT, 49, rue Ernest Renan – 95320 Saint-Leu-la-Forêt, France
Tél. 01 39 60 74 31

JOBIN-YVON, 16-18, rue du Canal – BP 118 – 91163 Longjumeau Cédex, France
Tél. 01 64 54 13 00 Fax 01 69 09 07 21

LISABIO, 12, av. Charles de Gaulle – 91420 Morangis, France
Tél. 01 65 54 85 28

MALVERN, 30, rue J. Rostand – 91893 Orsay Cédex, France
Tél 01 60 19 02 00 Fax 01 60 19 13 26

METROHM-ROUCAIRE : 20, av. de l'Europe – BP 65 – 78143 Vélizy Villacoublay
Cédex, France
Tél. 01 30 67 75 00 Fax 01 30 70 87 20

METTLER-TOLEDO, 18-20, av. de la Pépinière – 78220 Viroflay, France
Tél. 01 30 97 17 17 Fax 01 30 97 16 16

MICROMERITICS, 181, rue Henri Bessemer, France – 60100 Creil, France
Tél. 03 44 24 23 02

RADIOMETER-TACUSSEL, 8, rue Edmond Michelet – BP 80 – ZA La Fontaine du Vais-
seau – 93360 Neuilly Plaisance, France
Tél. 01 43 09 81 60 Fax : 01 43 09 81 41

SARTORIUS, 11, av. du 1^{er} mai – 91127 Palaiseau Cédex, France
Tél. 01 69 20 93 11 Fax 01 69 20 09 22

SCHOTT-GERATE FRANCE, 8, rue Fournier – 92110 Clichy, France
Tél. 01 40 87 39 00 Fax 01 42 70 73 22

SEISHIN ENTERPRISE CO, Nippon Brunswick Bldg 5-27-7 – Sendagaya – Shibuya-Ku,
Tokyo, Japon
Tél. 03 (350) 5771-8 Télex : 232-4242 SEISIN J – Telfax 03 (350) 5779

GBX SARL, Quartier les Horizons – 26300 Pizanon, France

Tél. 04 75 02 37 32

Fax 04 72 02 39 17

SKALAR ANALYTIQUE, 40, quai d'Issy-les-Moulineaux – 75015 Paris, France

Tél. 01 45 54 75 25

Fax 01 45 57 69 04

SPECTRA-PHYSICS FRANCE, av. de Scandinavie – Z.A. de Courtaboeuf – BP 28 – 91941

Les Ulis Cédex, France

Tél. 01 69 07 99 56

Fax : 01 69 07 60 93

TACUSSEL-SOLEA, 72, rue d'Alsace – 69627 Villeurbanne Cédex, France

Tél. 04 78 68 01 22

Fax : 04 78 68 88 12

TECHNOLOGIE DIFFUSION FRANCE-LISABIO, 12, av. Charles de Gaulle – 91420 Moran-
gis, France

Tél. 01 64 54 85 28

Organismes de contrôle de qualité (chapitre 2.11)

Association française de normalisation (AFNOR), Tour Europe, La Défense, 92 080
Paris Cédex 7, France.

Tél. 01 42 91 55 55

Association of Official Analytical Chemists 1111, North nineteenth street, Suite 210,
Arlington, Virginia 22209, États-Unis.

BIPEA — Bureau interprofessionnel d'études analytiques, 9 à 14 Avenue Louis Roche,
92 230 Gennevilliers, France.

Bureau of analysed samples Ltd, Wewham Hall, Newby, Middlesbrough, Cleveland
T58 GEA, Angleterre.

Canada Center of mineral and energy technology (CANMET), 555 Booth Street,
Ottawa, Ontario K1A 061, Canada.

Clay Mineral Society, Univ. Missouri-Columbia, College of Arts and Science, Dept. of
Geology, Geology Building, Columbia, Missouri 65211, États-Unis

COFRAC — Comité Français d'accréditation, 37 rue de Lyon, 75012 Paris.

Commission of the European Communities, Programme mesures et essais, Rue de la loi
200, B-1049, Bruxelles, Belgique.

Tél. (02) 235 50 14.

Geological Survey of Japan, 1-3 Higashi 1-chome, Yatebemachi, T Sukuba-Gun, Iba-
ragi, Japon.

Gosstand of the USSR, 9 Leninski prospekt, 11 704 Moscou, Russie.

I.S.E. (International Soil Analytical Exchange), CO Dr V. Houba, Dep. of Soil Sci. and
Plant Nutrition, Wageningen Agricultural university, PO Box 8005, 6700 EC Wage-
ningen, The Neverlands.

Instituto de Pesquisas Technologicas do estado de Sao Paulo, Disisao de Quimica de
engenharia quimica, 01000 Sao Paulo SP, Brésil.

National Bureau of Standards (NBS), Standard reference materials, Room B111, Che-
mistry Building, Washington, DC 20 234, États-Unis.

NIST-SRM, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Mate-
rial, Building 202, Room 204, Gaithersburg, MD 20 899, États-Unis.

Fax (301) 948-3730

South African Bureau of Standards, Private BAG x191, Pretoria, Transvaal, Afrique du Sud.

US Geological Survey, National Center 972, Reston, VA 22 092, États-Unis.

Ward's, 5100 West Henrietta Road, PO Box 92 912, Rochester NY, États-Unis
Fax 716-334-6174

AMT für standardisierung und Warenprüfung (ASMW), 102 Berlin, Wallstrasse 16, Allemagne.

Geostandards, CRPG - CNRS, 15 rue ND des pauvres, BP 20, 54 501 Vandoeuvre-les-Nancy Cédex, France.

Annexe 7

Tableau périodique des éléments

		Groupe				
		IA				
		1				
PÉRIODE	1	1 H 1s ¹ Hydrogène	IIA			
	2	3 Li 1s ² 2s ¹ Lithium	4 Be 1s ² 2s ² Béryllium			
	3	11 Na [Ne]3s ¹ Sodium	12 Mg [Ne]3s ² Magnésium	IIIB	IVB	VB
	4	19 K [Ar]4s ¹ Potassium	20 Ca [Ar]4s ² Calcium	3	4	5
	5	37 Rb [Kr]5s ¹ Rubidium	38 Sr [Kr]5s ² Strontium	39 Y [Kr]4d ¹ 5s ² Yttrium	40 Zr [Kr]4d ² 5s ² Zirconium	41 Nb [Kr]4d ⁴ 5s ¹ Niobium
	6	55 Cs [Xe]6s ¹ Césium	56 Ba [Xe]6s ² Baryum	57 La [Xe]5d ¹ 6s ² Lanthane	72 Hf [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ² Hafnium	73 Ta [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² Tantale
	7	87 Fr [Rn]7s ¹ Francium	88 Ra [Rn]7s ² Radium	89 Ac [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Actinium	104 Unq [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Unnilquadium	105 Unp [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Unnilpentium
				VI	VII	
				6	7	
				24 Cr [Ar]3d ⁴ 4s ¹ Chrome	25 Mn [Ar]3d ⁵ 4s ² Manganèse	
				42 Mo [Kr]4d ⁵ 5s ¹ Molybdène	43 Tc [Kr]4d ⁵ 5s ¹ Technétium	
				74 W [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² Tungstène	75 Re [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² Rénium	
				106 Unh [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Unnilhexium	107 Uns [Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² Unnilseptium	
				26 Fe [Ar]3d ⁶ 4s ² Fer	27 Co [Ar]3d ⁷ 4s ² Cobalt	
				44 Ru [Kr]4d ⁷ 5s ¹ Ruthénium	45 Rh [Kr]4d ⁸ 5s ¹ Rhodium	
				108 Uno [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Unniloctium	109 Une [Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² Unnilennium	
				28 Ni [Ar]3d ⁸ 4s ² Nickel	29 Cu [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ Cuivre	
				46 Pd [Kr]4d ¹⁰ Paladium	47 Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ Argent	
				78 Pt [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ Platine	79 Au [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Or	
				110 Uun [Uun]7s ¹ Ununium	111 Uuh [Uun]7s ² Ununium	

Numéro atomique — 14 — Masse atomique — 28,0855
 Symbole — Si — Degré(s) d'oxydation — ± 4, 2
 Nom — Silicium — Configuration électronique — (Ne)3s² 3p²

LANTHANIDES							
58 Ce [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² Cérium	59 Pr [Xe]4f ³ 6s ² Praséodyme	60 Nd [Xe]4f ⁴ 6s ² Néodyme	61 Pm [Xe]4f ⁵ 6s ² Prométhium	62 Sm [Xe]4f ⁶ 6s ² Samarium	63 Eu [Xe]4f ⁷ 6s ² Europium	64 Gd [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Gadolinium	65 Tb [Xe]4f ⁹ 6s ² Terbium

ACTINIDES							
90 Th [Rn]6d ² 7s ² Thorium	91 Pa [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² Protactinium	92 U [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² Uranium	93 Np [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Néptunium	94 Pu [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 7s ² Plutonium	95 Am [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Américium	96 Cm [Rn]5f ⁷ 6d ² 7s ² Curium	97 Bk [Rn]5f ⁹ 6d ¹ 7s ² Berkélium

		Groupe					
		0					
		18					
		2 4.002602 0					
		He					
		1s ² Hélium					
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
		13	14	15	16	17	
		5 10.811 3	6 12.011 ± 4.2	7 14.0067 ± 8.8.4. ± 2.1	8 15.9994 -2	9 18.998403 -1	10 20.179 0
		B 1s ² 2s ² 2p ¹ Bore	C 1s ² 2s ² 2p ² Carbone	N 1s ² 2s ² 2p ³ Azote	O 1s ² 2s ² 2p ⁴ Oxygène	F 1s ² 2s ² 2p ⁵ Fluor	Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶ Néon
		13 26.98154 3	14 28.0855 ± 4.2	15 30.97376 ± 3.9.4	16 32.066 ± 2.3.4.8	17 35.453 ± 1.4.5.6.7	18 39.948 0
		Al (Ar)3s ² 3p ¹ Aluminium	Si (Ne)3s ² 3p ² Silicium	P (Ne)3s ² 3p ³ Phosphore	S (Ne)3s ² 3p ⁴ Soufre	Cl (Ne)3s ² 3p ⁵ Chlore	Ar (Ne)3s ² 3p ⁶ Argon
IB	IIIB						
11	12						
29 63.546 2.1	30 65.39 2	31 69.723 3	32 72.81 4.2	33 74.92159 ± 3.5	34 78.96 ± 2.4.6	35 79.904 ± 1.4.5	36 83.80 0
Cu (Ar)3d ¹⁰ 4s ¹ Cuivre	Zn (Ar)3d ¹⁰ 4s ² Zinc	Ga (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ Gallium	Ge (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ² Germanium	As (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ Arsenic	Se (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ Sélénium	Br (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ Brome	Kr (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ Krypton
47 107.8682 1.2.3	48 112.41 2	49 114.82 3	50 118.710 4.2	51 121.75 ± 3.5	52 127.60 ± 2.4.8	53 126.9045 ± 1.4.5.7	54 131.29 0
Ag (Kr)4d ¹⁰ 5s ¹ Argent	Cd (Kr)4d ¹⁰ 5s ² Cadmium	In (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ Indium	Sn (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Étain	Sb (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ Antimoine	Te (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ Tellure	I (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ Iode	Xe (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ Xénon
79 196.96654 2.1	80 200.58 2.1	81 204.3833 3.1	82 207.2 4.2	83 208.98037 3.5	84 (209) 2.4	85 (210) ± 1.3.5.7	86 (222) 0
Au (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Or	Hg (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Mercure	Tl (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ Thallium	Pb (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² Plomb	Bi (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ Bismuth	Po (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ Polonium	At (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ Astaté	Rn (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ Radon
111 Uuu UNUUNU IUP	112 Uub UNUB IUP	113 Uut UNUT IUP	114 Uuq UNUQU IUP	115 Uup UNUP IUP	116 Uuh UNUH IUP	117 Uus UNUS IUP	118 Uuo UNUO IUP

66 162.50 3	67 164.93032 3	68 167.26 3	69 168.93421 3	70 173.04 3.2	71 174.967 3
Dy (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Dysprosium	Ho (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Holmium	Er (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Erbium	Tm (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Thulium	Yb (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Ytterbium	Lu (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Lutétium

98 (251) 3	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (260)
Cf (Rn)5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² Californium	Es (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Einsteinium	Fm (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Fermium	Md (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Mandélévium	No (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Nobélium	Lr (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Lawrencium

Index

A

Absorption atomique 173, 228
 Acides aminés 287, 309
 gras 287
 humiques 309
 organiques 287
 Activité 233
 Adjuvants de filtration 123
 Admission par gravité 314
 Agrégats 57
 Allophane 91
 Ampérométrie 148
 Analyse
 à flux continu non segmenté 344
 à flux continu segmenté 332
 chimique 416
 physico-chimique 416
 qualitative 259, 416
 quantitative 259, 416
 Analyse de variance 391, 403
 Analyse élémentaire CHN-OS 311
 par voie sèche 313, 315
 voie humide 324
 Analyseur de la distribution granulométrique 363
 Analyseurs d'azote 324
 Appareil de Liebig 313
 Appareillage de SAA 177
 Appareils de titration automatique 360
 Appareils d'automatisation 356
 Atomisation 178, 186, 188
 dans les flammes 178
 électrothermique 186
 Automatisation 326, 329, 333
 des mises en solution 333
 Azote total 322

B

Balance
 à couple, flexion, torsion 99
 analytique 96
 B.P.L. 96
 électroniques sans fléau 101

mécanique à fléau 96
 mécanique et électromagnétique 99
 mécanique mono-plateau 98
 Biais 371, 386
 absolu 386
 relatif 386
 Bobines 338
 à barbotage 338
 auto-analyseurs 338
 de délai 338
 thermostatée 338
 Bougies poreuses 24
 BPC 253
 BPL (bonnes pratiques de laboratoire) 110
 Bras robotique
 à déplacement axial 353
 Masterlab 354
 sur station circulaire 354
 Broyage 56, 60, 61
 manuel 60
 mécanique 61
 Broyeur 78, 79
 à couteaux 78
 à disque et anneaux oscillants 79
 à disques 78
 à fléaux 78
 à mortier en agate 79
 à rouleau 79
 centrifuge à boulets 79
 centrifuge à rotor denté ou à broches 78
 électromagnétique oscillant à billes 79
 masselottes rétractables 78
 rotatif à percussion 78
 vertical à percussion à billes d'acier 79
 Broyeurs 70, 74, 76, 78, 79
 aciers divers 70
 agate 70, 72
 carbures frittés 70
 mécaniques 74, 76
 porcelaine dure 70

C

- Calcaire 36
- Calcium 90
- Carbonates 89, 314
- Carbone organique total 314
- Carottier 13, 14
 - à piston stationnaire 14
- Cartes de mise en valeur 6
- Cartes de sols 6
- Cartographie 5
- Cassettes analytiques 337
- Causes d'erreur 391
- Cellule
 - photo électrique 161
 - photo-émissive 161
- Céramiques poreuses 115
- CGL 252
- CGS 252
- Chaîne automatisée 332
- Chambre
 - de nébulisation 219
 - Hettich 127
- Charge ionique 234
- Chemifolds FIA 348
 - chlorures 348
 - NH_4^+ 348
 - phosphates 348
- Chloromètre 43
- Chlorures 90
- CHN-OS 312
- Choix des méthodes 92
- Chromatographes en phase gazeuse 43
- Chromatographie
 - d'adsorption 253, 294, 301
 - d'échange d'ions 253, 294, 304
 - d'échange de ligandes 253, 294, 307
 - d'exclusion 253, 294, 307
 - de paires d'ions 253, 294, 307
 - de partage 253, 290, 294, 303
 - de perméation de gel 307
 - de surface 254
 - en phase gazeuse 252, 264
 - en phase liquide 252, 290
 - en phase supercritique 252
 - filtration sur gel 307
 - gaz - solide 252
 - gaz-liquide 252
 - ionique 306
 - liquide-gel 252
 - liquide-liquide 252
 - liquide-solide 252, 301
 - sur couche mince 290, 293
 - sur papier 290
 - sur phase greffée 252
- Classification 415, 455
 - des sols 455
 - écologique 455
 - techniques analytiques 415
- CLG 252
- CLHP 290
- CLL 252, 253
- CLS 252, 253, 301
- Code expolaire 30
- Coefficient 234, 254, 291, 302, 402
 - d'activité 234, 248
 - de détermination 402
 - de diffusion 291
 - de distribution 254, 302
 - de partage 254
 - de Pearson 377
 - de variation 374
- Colonnes
 - en acier inoxydable 295
 - remplie 269
 - capillaires 270
 - chromatographiques 266
- Colorimètre 163, 342
 - à circulation 342
 - à compensation 163
 - à lecture directe 163
 - différentiel 163
- Colorimétrie 156, 158
 - par comparaison visuelle 158
- Comparaison 226, 228, 383, 384, 385
 - de moyennes 384
 - échantillon témoin à sa valeur de référence 383
 - ICP et SAA 226
 - sur différents échantillons 385
- Compateur de Walpole 159
- Concasseur 78

Concentration 444
 Conditionnement 46
 Conditions opératoires
 en SAAE 202
 en SAAF 199
 Conductimètres 42
 Conductivité 445
 Conservation des échantillons 47
 Consistance 35
 Constante d'échantillonnage 399
 Contrôle
 de fertilité 7
 de pollution 7
 de précision 165
 de qualité 367
 des analyses 383
 Conversion d'unités 445
 Couleurs du sol 30
 Coulométrie 149
 Couplage
 CPL-S.M. 301
 CHN-OS spectromètre de masse 316
 Courbe d'étalonnage 241
 CPG 252, 264
 CPL 252
 Cycle électrothermique 186

D

Décomposition 188
 Décomposition des débris végétaux 37
 Degrés de liberté 393
 Densité de probabilité 376
 Détecteur
 à capture d'électrons 316
 à catharomètre 315
 à charge couplée 223
 à conductivité thermique 280
 à densité gazeuse 283
 à injection de charge 223
 à ionisation de flamme 281
 à réfractométrie différentielle 299
 catharomètre 280
 conductimétrique 301
 fluorimétrique 300
 sélectifs 278

 sélectif à capture d'électrons 281
 sélectif à infra-rouge 315
 sélectif à photométrie de flamme 283
 spécifiques 279
 spectrométrie de masse 283
 thermoionique 283
 universel 278
 UV 299
 Détection
 des gaz du sol 39
 électrochimique 300, 323
 par absorptiométrie 298
 par catharomètre après piégeage 321
 par catharomètre après séparation
 320
 par chimiluminescence 322
 par infra-rouge 318
 pyrofluorescence 322
 Diagnostic 7
 Diagramme
 de Shewhart 390
 de contrôle 389
 Dialyse 131, 341
 Dialyseurs 341
 Dispersion 373
 Distances de rétention 285
 Distributeurs d'échantillons 335
 Distribution de fréquence observée 375
 Dosage
 C, H, N 321
 oxygène 322
 soufre 322
 Dräger 39
 Droite
 d'étalonnage 210, 401
 de Henry 377
 Dureté de divers minéraux 72

E

Écart-type 374
 Échantillonnage
 aléatoire 6
 aléatoire stratifié 6
 au laboratoire 61
 systématique 6

Échantillonneur 62

Échantillons

de référence 15

lyophilisés 22

témoins 15

Échelle

de mesure 153

d'humification 38

poids échantillon 153

quantité élément 153

Effet Zeeman 191

Efficacité 256

Eh 42

Électrode

de pH 234

de mesure 238

de référence 239

ioniques sélectives 233

Électrodialyse 134

Électro-ultra filtration (EUF) 137

Éléments grossiers 33

Émission de plasma 228

Erreur

aléatoire 371, 373

associée à la droite d'étalonnage 405

associée à la méthode des ajouts 408

d'échantillonnage 7

d'échantillonnage au laboratoire 398

d'échantillonnage sur le terrain 396

d'étalonnage K 211

de justesse 225

de précision 400

étalonnage Na 212

grossière 372, 388

outliers 388

systématique 371

Essai à blanc 409

Étalonnage 224, 261, 401

externe 261

interne 261

Étalons 224, 318

multi-élémentaires 224

Étendue 373

Étiquetage 46

F

Facteur de capacité 256, 293, 302

FIA 344

Fidélité 103, 166

Film de phase fixe 271

Filtration

avec chimie de phase 128

par faisceau de fibres creuses 128

préparative 107

sous pression 122

sous vide 114, 122

sur surface hydrophobe 116

Filtres 112, 113, 117, 123

à matrice complexe et purification de phases 117

en α -cellulose 112

fibres de verre et autres fibres 113

pour seringue 123

Flamme 179, 208

à flux laminaire 179

air acétylène 179

de diffusion 208

de prémélange 208

protoxyde d'azote-acétylène 179

Fluorimètre 344

Fluorimétrie 169

Fonction de distribution 376

Force éluante 303

Force ionique 234, 247, 250

Foreuses 13

Fosse pédologique 8

G

Gaz du sol 287

Gaz vecteur 273

Générateur haute fréquence 221

Genèse du sol 5

Gradient d'éluion 296

Gradients 334

Grandeurs 253, 254, 256, 265

de la chromatographie 253

de rétention 254, 265

de rétention relatives 256

H

Homogénéisateurs 42
HPLC 290
Humidimètres 42
Hydrates de carbone 287

I

ICP-AES 217
ICP-MS 217, 226
Indices de rétention 285
Injecteur
 à aiguille de verre 276
 à boucle 297
 à pastille d'élastomère 274
 à seringue 297
 diviseurs 275
 pour colonnes capillaires 275
Injection
 des solides et des gaz 275
 directe dans la colonne 277
 sans division 276
Interaction rayonnement
 électronique-matière 151
 ionique-matière 152
 photonique-matière 152
Interactions chimiques 184
Interférences 209, 215
Intervalle de confiance 378, 380, 393
Inventaire des sols 5
Ion sélective photodiode 244
Ionomètres 240, 344
Ionométrie 233
ISE 233

J

Justesse 103, 369, 383

K

Kits
 d'analyses 41
 tests chimiques 40

L

Lampe
 à deutérium 191
 à cathode creuse 177
 sans électrode 178
Limite
 de décision 410
 de détection 103, 165, 214, 217, 227,
 409
 de dosage 166, 409
Lipides 309
Loi
 d'absorbance 175
 d'absorption 157
 de Beer-Lambert 157, 175, 299
 de Clapeyron 265
 de Darcy 292
 de Gauss 377
 de Kirchoff 174
 intensité du rayonnement 174
 normale 377

M

Manchons de raccordement 336
Manganèse 91
Manifolds 337, 339
Matériaux 71
Matériels 425
Mécanisation
 de l'analyse granulométrique 361
 banc de pesée 362
 pipette classique 361
 tamisage quantitatif des sables et li-
 mons 362
Mécanismes d'atomisation 181
Médiane 374
Membranes
 à matrice liante 120
 à porosité calibrée 121
 à structure aléatoire 119
 d'échange ionique 120
 d'électrodialyse 137
 de dialyse 132
 en copolymère acrylique 119
 en polysulfone 119

- esters de cellulose 119
 - fluoro-polymères 119
 - hydrophiles 119
 - hydrophobes 120
 - métalliques 120
 - Nylon 119
 - perméables aux gaz 327
 - polypropylène 120
 - PTFE 120
 - Mesures 233, 443, 444
 - de longueur 443
 - de volume 444
 - in situ 233
 - Méthode
 - avec force ionique fixée 242
 - chimiques 146
 - chromatographiques 252
 - de Dumas 313
 - de prélèvement 7
 - de séparation 145
 - des ajouts 210, 261, 407
 - des ajouts dosés 242
 - des incréments 168
 - différentielle 168
 - électrochimiques 148
 - Kjeldahl 325
 - photoélectriques 160
 - spectrométriques 147
 - Micro-filtration 125
 - en ligne 123
 - par centrifugation 125
 - Microscopes optiques 43
 - Minéralisation 334, 361
 - automatique 361
 - Molécules humiques 287
 - Monochromateur 162, 190, 221
 - Mortier
 - à rouleau de bois dur 74
 - abich 74
 - agate 74
 - de fonte 74
 - et pilon tournant 79
 - manuel 74, 75
 - planétaire à billes 79
 - porcelaine dure 74
 - tournant, pilon fixe 79
 - Moyenne 373
 - Multi-élémentaire 213
 - Munsell Soil Color Chart 30
- N**
- Nébuliseur
 - à flux croisés 218
 - en V 219
 - concentriques 218
 - pneumatiques 218
 - ultrasonique 219
 - Néphélomètre 344
 - Néphélométrie 170
 - Normalisation interne 260
 - Normes
 - des passoires 85
 - des tamis 82
- O**
- Optimisation du cycle électrothermique 189
 - Optodes 244
 - Osmose 138
 - Outils de broyage 71
 - Oxymètres 43
- P**
- Paramètres
 - d'une série statistique 373
 - de l'étalonnage 224
 - de la distribution 375
 - instrumentaux K et Na 211
 - instrumentaux majeurs 223
 - Partiteur 62
 - Passoire à trous ronds 57
 - Passoires 80
 - Pédon 5
 - Pelle à vase 11
 - Pente de l'électrode 235
 - Perte de charge 265, 292
 - Perturbations⁴
 - chimiques 158, 195, 214
 - d'ionisation 194

- d'oxydoréduction 195
 - de dissociation 193
 - en SAA 193
 - en SAAE 198
 - physiques 158
 - spectrales 214
 - Pesticides 309
 - PH 37, 42, 92
 - Phase greffée 272
 - Phases stationnaires 267, 291, 292, 308
 - pelliculaires 291
 - poreuses 292
 - Photomètre
 - à fibre optique 164
 - de flamme 343
 - Photomultiplicateur 190, 223
 - Plan
 - d'échantillonnage 6, 7
 - d'expérience 189, 391
 - Polarité 268
 - Polarographie 148
 - Polluants 287, 309
 - organiques 309
 - Polychromateur 222
 - Polygone de fréquence 376
 - Polysaccharides 309
 - Pompe
 - à diaphragme 296
 - à piston 296
 - de type seringue 295
 - péristaltique 346
 - péristaltique proportionnante 335
 - pneumatique 295
 - Porosité 33, 115
 - verres frittés 115
 - Portée 103
 - Potentiels de référence 240
 - Potentiométrie 149
 - Précision 103, 165
 - Prélèvement 3, 14, 16, 24
 - agronomiques 8, 15
 - à partir d'une fosse 14
 - de carottes continues 11
 - d'échantillons 3
 - de cylindres de sol 16
 - de monolithes de sols 18
 - des solutions du sol 24
 - eaux 24
 - eaux libres 24
 - eaux liées 24
 - en vrac 14
 - gaz du sol 26
 - méthode Vergière 19, 20
 - pédologiques 8
 - pour études micromorphologiques 22
 - pour mesure d'humidité 16
 - représentatif 5
 - sélectif 14
 - spécial 16
 - Préparation 45, 50
 - des échantillons 45, 258, 284, 418
 - des échantillons humides 50
 - Pression 445
 - Prise d'essai 399
 - Produits 316, 317
 - d'oxydation 316
 - de calibration 317
 - Profil de référence 7
 - Propagation
 - d'erreurs aléatoires 381
 - des erreurs systématiques 383
 - Protéines 309
- Q**
- Quartz fritté 115
- R**
- Raccords 338
 - Raies
 - excitées 210
 - interférentes 216
 - Rapport frontal 293
 - Réception des échantillons 49
 - Réduction
 - manuelle 58
 - mécanique 60
 - Référentiel pédologique 455, 458
 - Réfractomètres 42
 - Régulations de température 283
 - Relation CCM/CPL 292

Répétabilité 369, 371
 Représentativité des échantillons 63
 Reproductibilité 372
 Résidus de pesticides 287
 Résolution 103, 257
 Résultats
 faux 370
 justes 371
 précis 370
 Robotique 329, 348

S

SAA 174
 Salinité 91
 Salinomètres 42
 SEAF 174
 Séchage
 à l'air 53
 au four à micro-ondes 54
 en étuve à 40 °C 53
 par lyophilisation 55
 Sélectivité d'une électrode 237
 Semi-variogramme 396, 397
 Sensibilité 103, 165, 409
 Séparation
 gaz-gaz 108
 liquide-gaz 108
 liquide-liquide 108
 solide-gaz 108
 solide-liquide 108
 Série
 éluotrope 303
 homologue 265
 Seuil de détection 410
 Signaux de mesure 340
 Sites de prélèvements 5
 Solum 5
 Soufre 323
 Source de radiation 161, 177
 Spectrocolorimétrie 156
 Spectromètres
 à fluorescence X 43
 de masse 43
 gamma 43
 Spectrométrie

absorption atomique 173
 d'absorption atomique électrothermique (SAAE) 186
 d'émission 206
 d'émission à plasma induit par haute fréquence 213
 de flamme 207
 de masse 301
 de masse à ionisation par plasma induit par haute fréquence 226
 moléculaire 156
 Spectrophotométrie 156
 Spectroscopie de fluorescence atomique 343
 Stabilité thermodynamique 197
 Station robotique 358
 Stockage 47
 Sulfates 89
 Sulfures 90
 Supports chromatographiques 267
 Système international 443

T

Table
 de Student 449
 loi normale (test bilatéral) 448
 Tableaux d'unité 445
 Tables
 de Dixon 454
 de Student 380
 statistiques 447
 Taille des particules 111
 Tamis 80
 Tamis à maille carrée 57
 Tamisage 56
 Tamiseur
 humide 81
 mécanique 80
 Tarière
 à bec 12
 australienne 10
 gouge 14
 hélicoïdale 9
 manuelle 8, 9
 mécanique 8

- pour échantillons non remaniés 11
 - pour le forage par rotation 12
 - pour sols à graviers 12
 - pour sols très compacts 10
 - Riverside 10
 - rubanée 12
 - semi-cylindrique 11
 - smotorisées 13
 - tire-bouchon 12
 - Techniques
 - analytiques 425
 - de la vapeur froide 180
 - des hydrures 180
 - instrumentales 145
 - Temps de réponse 241
 - Temps de rétention 254
 - Tension d'une électrode 235
 - Terre fine 58
 - Test
 - au laboratoire 87
 - chimique 36
 - de Dixon 389
 - de justesse 383
 - de répétabilité 387
 - de terrain 29
 - des amorphe 37
 - du χ_2 377
 - gustatif 36
 - olfactif 36
 - sensoriel 30
 - tactile 34
 - visuel 30
 - Texture 34
 - Thermomètres électroniques 42
 - Titrimétrie 147
 - Torche plasma 220
 - Tube photomultiplicateur 161
 - Tubes de connexion 337
 - Turbidimétrie 170
 - Types d'erreurs 370
- U**
- Ultrafiltration 118, 127
 - micro-échantillons 127
- V**
- Valeur aberrante 372
 - Valeurs critiques test F 450, 452
 - Valve 346
 - d'injection 346
 - rotative en P.T.F.E. 346
 - Vanne TECATOR 347
 - Variable
 - de Student 378
 - régionalisée 396
 - Variance 374, 396
 - d'échantillonnage 396
 - Verre fritté 115
 - Vibro-broyeur 79
 - Viscosité 292
 - Voltampérométrie 148
 - Volume de rétention 255
 - Volumétrie 147

583130 - (I) - (0,8) - OSB - N80° - DES

MASSON Éditeur
120, boulevard Saint-Germain
75280 Paris Cedex 06
Dépôt légal : novembre 1997

Achévé d'imprimer sur les presses de la
SNEL S.A.
Rue Saint-Vincent 12 - B-4020 Liège
tél. 32(0)4 343 76 91 - fax 32(0)4 343 77 50
novembre 1997 - 8480

L'analyse du sol

Échantillonnage, instrumentation et contrôle

L'ouvrage

Mieux connaître les outils de l'analyse des sols pour mieux les utiliser : tel est l'objectif de cet ouvrage.

Face aux méthodes et techniques d'analyse de plus en plus nombreuses, ce volume a été conçu comme un guide qui permettra d'abord de choisir la méthode adaptée au problème et ensuite de la mettre en œuvre.

La première partie est consacrée aux problèmes d'échantillonnage, qu'il s'agisse du choix des échantillons, de leur prélèvement ou de leur conditionnement et fractionnement.

Les questions liées à l'analyse proprement dite et au contrôle des résultats font l'objet de la seconde partie. Les principales méthodes physico-chimiques, notamment spectroscopiques et chromatographiques, y sont présentées successivement de manière détaillée. Les techniques d'automatisation au laboratoire et de contrôle statistique de la qualité des résultats sont exposées en fin d'ouvrage.

Ce manuel de référence dresse l'inventaire des outils d'échantillonnage, d'analyse et de contrôle dont disposent aujourd'hui les « sciences du sol ».

Le public

Les chimistes spécialisés en physico-chimie analytique. Les ingénieurs, les chercheurs et les techniciens concernés par les sciences du sol que ce soit dans le domaine de l'agronomie, de la climatologie, de la géologie, de l'environnement, du génie civil ou de l'industrie minérale et organique associée au sol.

Les auteurs

Marc Pansu et **Jacques Gautheyrou** sont ingénieurs de recherche spécialisés en sciences du sol à l'Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération (Orstom).

Jean-Yves Loyer est pédologue, directeur de recherche à l'Orstom.

ISBN 2-225-83130-0



9 782225 831300

