

Réalisation et utilisation d'un ensemble automatique pour la mesure en continu et "in situ" du pH, du Eh et du pNa du sol*

Jean-Yves LOYER* et Jean SUSINI**

* Pédologue ORSTOM, ORSTOM Dakar-Hann, BP 1386
Dakar, Sénégal

** Chimiste ORSTOM, mission ORSTOM, 18 rue Charles-Nicolle, Tunis Belvédère, Tunisie

RÉSUMÉ

Un dispositif simple et peu onéreux d'enregistrement programmé du pH, du Eh et du pNa du sol, basé sur l'utilisation d'un amplificateur opérationnel, a été réalisé et expérimenté au laboratoire sur monolithe de sol durant quatre mois. Après cette expérience satisfaisante, il a été transposé sur le terrain où il est utilisé depuis 10 mois pour la mesure en continu de ces trois paramètres à trois niveaux d'interrogation d'un sol hydromorphe. Les premiers résultats enregistrés sont prometteurs et l'appareillage peut être considéré fiable en particulier quant à la tenue des capteurs dans le sol. A la lumière de cette expérimentation, quelques modifications sont proposées pour améliorer le montage en particulier au niveau de l'extension de la gamme de l'enregistrement et de la stabilisation du circuit d'opposition.

ABSTRACT

A simple, cheap computerised device for the measurement of pH, Eh and pNa in soils, based on the use of an operational amplifier was made and tested on a soil column for four months. After satisfactory experiment, it was transferred in the open field where it has been used for ten months for the continuous measuring of these three parameters at three hydromorphic soil levels. The first recorded results are promising and the apparatus is now considered trustworthy especially as regards the behaviour of electrodes in the soil. Regarding that experimentation, some modifications are proposed to improve the apparatus in particular as regards the scale recording extension and the stabilisation of the opposition circuit.

PLAN

INTRODUCTION

1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

- 1.1. L'amplificateur
- 1.2. L'enregistreur
- 1.3. Les électrodes

2. EXPÉRIMENTATION AU LABORATOIRE SUR MONOLITHE DE SOL

- 2.1. Equipement du monolithe
- 2.2. Comportement des électrodes

3. UTILISATION SUR LE TERRAIN

- 3.1. Le sol
- 3.2. Les liaisons électriques
- 3.3. La programmation
- 3.4. Le fonctionnement

4. REMARQUES SUR LES PREMIÈRES MESURES

- 4.1. Le pH
- 4.2. Le p Na
- 4.3. Le Eh
- 4.4. Contrôle de la réponse des capteurs
- 4.5. L'amplificateur et l'enregistreur

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

(1) Travail effectué en Tunisie dans le cadre du protocole d'accord entre le Ministère de l'Agriculture Tunisien et l'ORSTOM (action de type B : Recherches de base à moyen terme).

INTRODUCTION

Quand il s'agit d'essayer d'expliquer un certain nombre de phénomènes de transformation dans le sol, c'est le cas pour les pH et les Eh, les mesures habituelles après prélèvement, même celles dites « in situ » ne nous ont apporté que peu d'informations ; d'ailleurs, la dispersion des commentaires dans la littérature existante reflète bien cette insuffisance, d'où l'idée, fort simple, que seules des mesures en continu en place dans le sol nous permettraient peut-être de « voir » la chaîne des phénomènes, chaque maillon ayant son importance.

Les moyens technologiques actuels permettent de résoudre ce problème (sur le plan de l'appareillage). Mais nous avons voulu que cet outil ne soit pas une charge tant par son prix, que par sa maintenance délicate qui nous échapperait. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris la réalisation de l'ensemble de mesure décrit ici. Ce montage est suffisamment polyvalent pour permettre, par extension, l'utilisation d'autres capteurs, notamment, au fur et à mesure de leur mise au point, d'électrodes spécifiques d'ions ; les mesures s'étendraient ainsi aux problèmes liés à la salure des sols.

Un premier travail en laboratoire (Loyer-Susini, 1976) nous avait rassuré quant à la tenue des capteurs dans un sol gorgé d'eau, le but du montage étant d'effectuer des mesures sur des sols hydromorphes. L'appareillage que nous décrivons ici est installé sur le terrain dans un sol hydromorphe à pseudogley du Nord de la Tunisie depuis le 9-2-1977. La présente note traite uniquement du dispositif mis au point et de son expérimentation, une seconde partie sera ultérieurement consacré aux résultats obtenus sur le plan pédologique.

1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

1.1. L'amplificateur

L'utilisation de capteurs à très forte résistance interne oblige à avoir recours à des amplificateurs ayant une résistance d'entrée d'au moins $10^{12} \Omega$, il est aussi souhaitable que le courant de mesure soit le plus faible possible. La technique des circuits intégrés a pratiquement résolu ce problème d'une façon élégante. Nous avons choisi un amplificateur

opérationnel de marque anglaise (Ancom Limited), modèle 15 A.7, prévu par le constructeur pour une application possible dans les mesures de pH.

CARACTÉRISTIQUES DU 15 A.7

- tension d'alimentation ± 15 V, avec un courant de repos de l'ordre de 7 mA
- influence de la température $100 \mu\text{V}/\text{C}^\circ$
- résistance d'entrée $10^{14} \Omega$
- courant de mesure 1 pA
- tension de sortie ± 10 V
- courant de sortie ± 10 mA
- courant parasite 20 p.p. (en μV) pour un courant de 10^{-14} A

Cet amplificateur est un modèle classique à shopper.

S'il existe actuellement des modèles plus élaborés, aux performances plus sévères, leur emploi ne se légitime pas pour notre utilisation.

Les capteurs (pH, pX) développent des f.é.m. importantes, mais avec des résistances de source très fortes ; nous avons adopté un montage transformateur d'impédance, sans inversion ni gain de tension (suiveur) malgré le risque de « verrouillage » de la tension de sortie (latch-up) dont nous nous sommes protégés avec une résistance de 40 k Ω sur la contre-réaction et 40 k Ω sur le circuit d'entrée (fig. 1 et 2) ; dans ces conditions, la résistance d'entrée de l'amplificateur est voisine de $10^{14} \Omega$; l'utilisation d'amplificateur ayant une résistance aussi importante exige de très grandes précautions d'isolement (isolants à base de Téflon). Le module amplificateur est monté sur un circuit imprimé verre-époxy ; l'ensemble disposé dans un coffret en cuivre assurant le blindage (noter que le module n'est pas soudé sur le circuit mais emboîté sur des traversées Téflon). Un anneau de garde important entoure l'entrée de la borne « chaude », cet anneau réunit le blindage du coaxial à la sortie. Cette précaution classique permet d'éliminer les courants parasites véhiculés par le blindage du câble coaxial — sur la sortie se trouve une résistance variable pour adapter le courant aux valeurs de l'appareil de mesure — une tension d'opposition est appliquée en sortie afin de pouvoir décaler l'origine (fig. 3). Cette tension est fournie par une pile de 1,5 V et un potentiomètre 10 tours de 1 000 Ω . La stabilité s'est avérée suffisante, il faut néanmoins surveiller l'usure de cette pile ; (dans

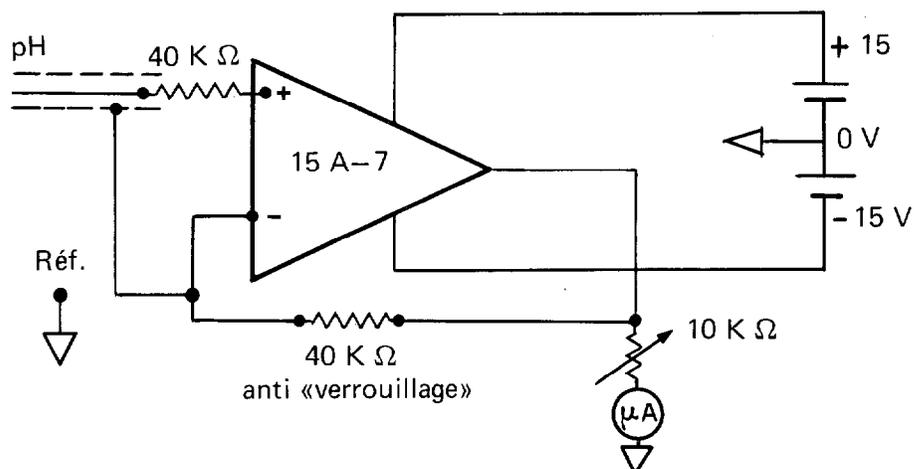


FIG. 1. — Schéma de principe

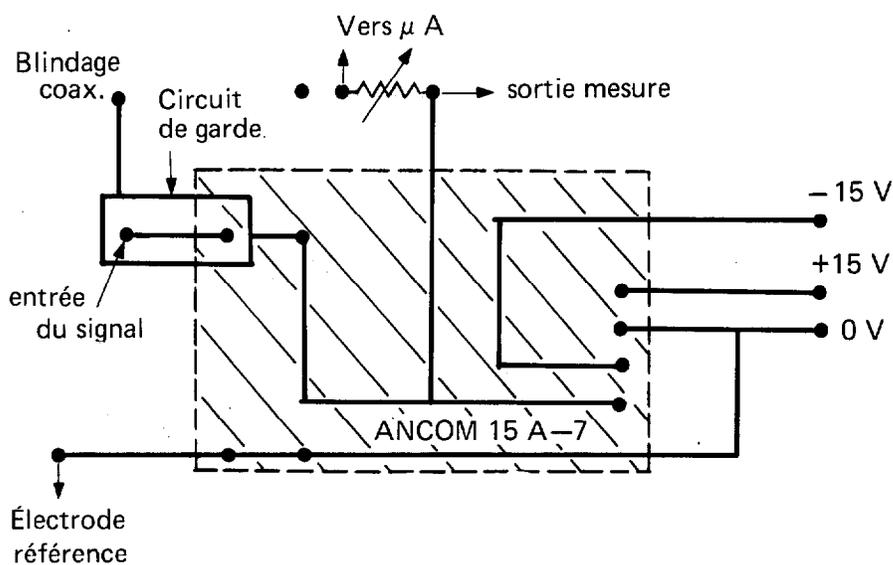


FIG. 2. — Schéma du circuit imprimé (échelle 1/1)

un prochain montage nous comptons utiliser un circuit intégré régulateur de tension AD580 Analog-Devices, alimenté par une pile de 4,5 V). L'amplificateur est alimenté par 6 piles de 4,5 V montées en série, avec un point 0 médian.

Nous remercions ici particulièrement C. Zardini, Professeur d'électronique à la Faculté des Sciences de Tunis, dont l'aide nous a été très utile dans la mise au point du circuit amplificateur.

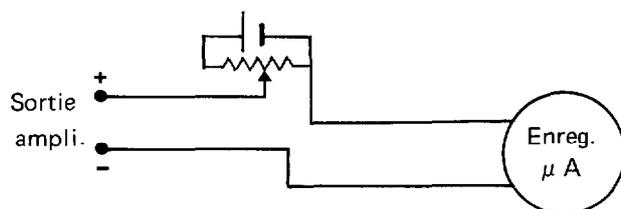


FIG. 3. — Schéma de la sortie d'amplificateur

1.2. L'enregistreur (1)

Il s'agit d'un appareil de type micro-ampèremètre à cadre mobile, de déviation totale de l'échelle pour $100 \mu\text{A}$ et de résistance de $1\,000 \Omega$, avec un système d'enregistrement par frappe de l'aiguille sur un papier auto-inscripteur. La largeur du diagramme est de 50 mm , le défilement du papier « vitesse fixe », environ 1 mm à la minute, suffit à donner des traits verticaux visibles. Cet appareil très simple et bon marché est néanmoins remarquablement fiable, précis et fidèle, il fonctionne sur 12 V continus, avec nos réglages 10 mm représentant 100 mV , on apprécie très bien 5 mV . En modifiant la résistance disposée sur la sortie de l'amplificateur on peut (pour les électrodes spécifiques) avoir 50 mm pour 100 mV .

1.3. Les électrodes

L'ÉLECTRODE DE PLATINE

Elle est constituée par un fil de platine de 1 mm de diamètre d'une longueur d'environ 15 à 20 mm . Elle est fixée dans un tube de verre rétréci à son extrémité, la fixation se faisant avec de l'araldite. Le contact platine-fil électrique se fait avec du mercure.

Cette électrode a été soigneusement polie avec de la terre d'infusoires et contrôlée par rapport à un tampon très stable : *tampon de Michaelis* — solution $0,003 \text{ M}$ de ferrocyanure de potassium et $0,003 \text{ M}$ de ferricyanure de potassium dans du chlorure de potassium $0,1 \text{ M}$. A 25° sa valeur est de $+0,430 \text{ V}$ par rapport à l'électrode d'hydrogène.

(1) Esterline Angus (vente en France par INDELCO).

L'ÉLECTRODE DE SODIUM

Cette électrode sensible aux ions sodium est du type à boule de verre (2). Sa réponse est sensiblement de 55 mV par pNa , ses conditions d'emploi sont comme pour les autres électrodes $\text{pH} \geq \text{pNa} + 3$. Un exemplaire d'une électrode identique a été maintenue un an dans un monolithe de sol, et les contrôles ont montré qu'elle avait conservé ses propriétés quoiqu'elle soit devenue un peu plus inerte.

L'ÉLECTRODE DE pH

Type classique en verre, il s'agit cependant d'un modèle dit à haute solidité (3) avec remplissage interne donnant une f.é.m. 0 pour un pH de 7. En réalité, il existe toujours une légère différence en plus ou en moins par rapport à cette valeur (de l'ordre de 10 - 20 mV) qu'il faut prévoir de rattraper.

L'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

Du type Calomel, KCl saturé qui est une des formes les plus stables. Elle est du modèle à très faible diffusion ; à 25° sa f.é.m. par rapport à l'électrode de H_2 , vaut $+245 \text{ mV}$.

2. EXPÉRIMENTATION AU LABORATOIRE SUR MONOLITHE DE SOL

Afin de s'assurer de la fiabilité de l'appareillage de mesure et de la stabilité des capteurs, nous avons expérimenté pendant quatre mois au laboratoire l'ensemble automatique sur un monolithe de sol hydromorphe prélevé en Tunisie septentrionale, que nous avons soumis à un régime d'humectation et de dessiccation.

2.1. Equipement du monolithe

Le monolithe est constitué par un parallélépipède en armodur dont une face est transparente (voir photo 1), il a 1 m de haut avec une section carrée de 30 cm .

(2) Modèle METROHM EA 109.

(3) Modèle TACUSSEL.

Le sol a été prélevé en place, taillé à la dimension de la caisse, il repose au fond sur un lit de cailloux permettant un drainage.

- Sur une des faces latérales, il y a 3 trous de 40 mm de \varnothing disposés à 3 niveaux à égale distance, ces trous bouchés serviront à faire des prélèvements de contrôle et des mesures.
- Sur l'autre face latérale se trouvent en haut et en bas 2 trous de 40 mm de \varnothing par où ont été introduits des blocs de plâtre pour suivre l'humidité et un trou central de 10 mm de \varnothing pour introduction de la sonde de température.
- Sur la face avant se trouvent fixés, à trois niveaux sensiblement à égale distance, les capteurs pour pH, électrode de Pt, électrode de référence, et

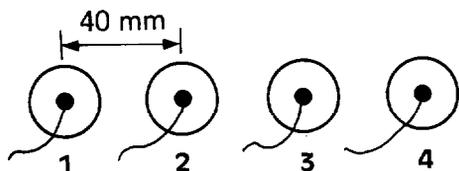


FIG. 4. — Disposition des capteurs ; 1 : Electrode de platine ; 2 : Electrode de référence ; 3 : Electrode de pH ; 4 : Electrode de sodium

A chaque niveau se trouve un tube de verre, terminé par un poreux de diffusion assurant par l'intermédiaire d'une solution 3 M de KCl, le contact avec l'électrode de référence commune aux trois niveaux.

Les capteurs sont réunis à l'amplificateur par des câbles blindés.

Le signal provenant de l'amplificateur est envoyé à un micro-ampèremètre enregistreur.

« L'interrogation » des électrodes se fait selon un rythme choisi par l'intermédiaire d'un program-

pour le niveau du bas une électrode de verre spécifique des ions sodium (fig. 4).

Les capteurs ont été fixés par l'intermédiaire d'un raccord coulissant à vis Sovirel ce qui permet ainsi de pouvoir les remplacer le cas échéant, et de faire des contrôles. La partie active des capteurs se trouve disposée à peu près au milieu de la masse du monolithe.

Un pré-trou a été fait, l'électrode mise en place et l'intervalle libre comblé avec une bouillie de la terre retirée lors de la confection du trou.

Les capteurs sont tous en position légèrement inclinée vers le bas afin que les liquides de remplissage des électrodes soient bien au contact (fig. 5) avec le contact intérieur.

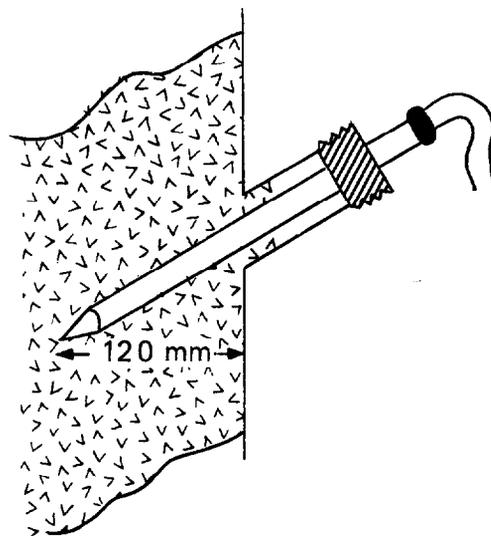


FIG. 5. — En coupe, disposition d'une électrode

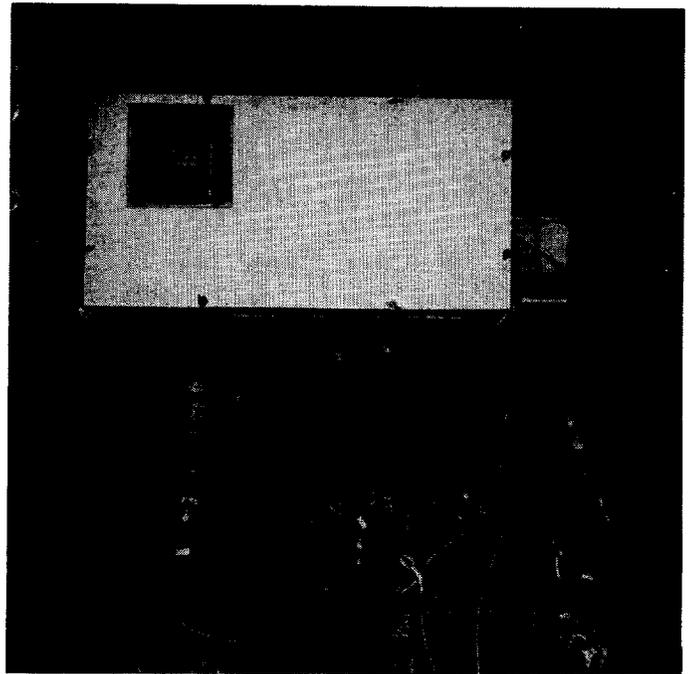
mateur et est fonction du type de traitement auquel on soumet le monolithe.

2.2. Comportement des électrodes

PH : Après 2 mois de fonctionnement nous avons commencé des vérifications en débranchant les électrodes du système d'enregistrement et en les connectant à un millivoltmètre extérieur. Il y avait entre les deux méthodes des différences de 0,5 unité pH au maximum. Nous nous sommes aperçus que ces



PHOTOGR. 1. — Monolithe expérimental (100 × 40 cm)



PHOTOGR. 2. — Vue générale du dispositif

différences provenaient de la dérive du décalleur d'origine dont la pile avait faibli.

Certaines valeurs, horizon supérieur et milieu, nous ont paru « anormales » (supérieures à 7). Nous avons ouvert les trous latéraux et enfoncé des électrodes neuves, les mesures se faisant avec un appareil indépendant du système d'enregistrement ; par exemple pour le milieu, nous avons trouvé 5,6 au lieu de 7,6 enregistré. Les électrodes en place ont alors été sorties, contrôlées, reconnues bonnes, remises en place en les enfonçant un peu plus, nous avons alors trouvé, comme pour les trous latéraux, de même niveau, la valeur 5,6. Cette anomalie était due à un défaut de contact de l'électrode avec le sol du fait d'un léger retrait dû à la dessiccation. C'est un point important à surveiller.

Des expériences de réhumidification après un long temps sec, nous ont montré que les électrodes suivaient bien les variations et vite.

EH : Les mêmes vérifications ont été faites, et à part le phénomène de dérive du décalleur d'origine, les valeurs enregistrées et mesurées sur un appareil indépendant étaient identiques.

Les mesures faites sur les trous latéraux étaient également du même ordre, mais longues à s'établir, ce qui met en évidence l'extrême difficulté d'avoir des mesures comparables lors de prospection sur le terrain où les mesures sont faites rapidement.

PNA : Nos informations sont très incomplètes et ne se sont bornées qu'à vérifier la tenue de l'électrode avec un long temps d'enfouissement.

ARRÊT DE L'EXPÉRIENCE

Après 4 mois dans le sol, les électrodes ont été sorties et chacune contrôlée soigneusement dans des tampons connus.

Les électrodes de pH - Eh et pNa avaient conservé parfaitement leurs caractéristiques de départ, avec cependant une certaine inertie de réponse pour l'électrode de pNa (mais il s'agissait d'une électrode ancienne au départ).

Après cette expérimentation, l'ensemble de mesure s'est donc avéré fiable et prêt à être transféré sur le terrain.

3. UTILISATION SUR LE TERRAIN

La station de mesure a été installée sur un sol hydromorphe à pseudogley salé en profondeur, différencié sur alluvions acides en Tunisie septentrionale dont nous connaissons bien les caractéristiques générales mais dont les variations, liées à un régime d'hydromorphie très temporaire sont impossibles à saisir par les méthodes traditionnelles de mesure du pH et du Eh.

3.1. Le sol

Une fosse de deux mètres de profondeur a été ouverte dans le tiers inférieur d'un versant où le sol hydromorphe est particulièrement bien typé et les horizons parfaitement différenciés. Nous avons choisi trois niveaux d'interrogation du profil :

- niveau 1 - 40 cm : Horizon A₂ blanchi par la circulation de la nappe latérale sur le plancher argileux
- niveau 2 - 100 cm : Horizon ocre (B)_{g21} à pseudogley, argileux
- niveau 3 - 180 cm : Horizon gleyifié (B)_g très argileux situé au-dessus du matériau argileux originel

Les électrodes ont été implantées à 20/25 cm de profondeur dans la paroi latérale du profil soumise à la dynamique latérale du versant et non perturbée par l'ouverture de la fosse, avec la même technique qu'au laboratoire.

3.2. Les liaisons électriques

La réunion des électrodes de pH et pNa à l'amplificateur pose un problème sérieux d'isolement, notamment pour la partie enterrée ; le câble coaxial est protégé par un tube de polyvinyl, qui est lui-même protégé par un tube de PVC du type de ceux utilisés pour les installations électriques intégrées dans les maçonneries. La liaison avec l'électrode est soigneusement enduite d'araldite (fig. 6). On n'insistera

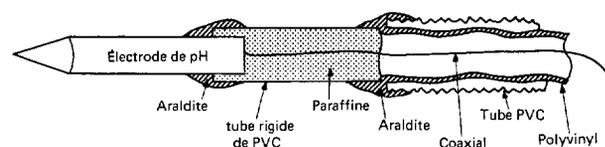


FIG. 6. — Détail de la liaison des électrodes

jamais assez en disant que c'est dans cette partie du montage que se situent les plus grands risques de pannes : le câble coaxial actuel est du type KX2, mais il est nécessaire de prévoir l'utilisation d'un câble anti-signal, type Filotex CAS 250-22 isolé Téflon, adapté à ce problème.

Les connexions sur le boîtier d'amplificateur sont du type U.H.F. riche en isolant Téflon.

Les électrodes de platine sont réunies avec du fil électrique ordinaire, avec la même protection extérieure que le câble coaxial.

La liaison de l'électrode de référence est faite avec du tube de polyvinyl de 10 mm de diamètre, valeur à respecter si l'on ne veut pas avoir d'interruption par des bulles. La diffusion au niveau du sol se fait par l'intermédiaire d'un tube de verre muni à son extrémité d'un fin canal garni d'une mèche d'amiante.

L'installation terminée, la tranchée est soigneusement rebouchée en respectant la succession des horizons de départ.

Les liaisons électriques ont de 4 à 6 m de long selon la profondeur d'interrogation. Le coffret contenant l'ensemble enregistreur, amplificateur, programmeur est installé dans un petit bâtiment de protection où aboutissent toutes les liaisons.

Le point qui doit être particulièrement soigné est celui de la fixation des électrodes, nous ne pouvons dire quelle sera la durée de la tenue dans un sol très humide.

3.3. La programmation

Les électrodes sont interrogées automatiquement dans un ordre toujours identique en employant un programmeur à cames (1) réglables. Chaque interrogation dure 3 minutes, temps qui permet d'avoir un trait d'enregistrement suffisamment visible.

Le schéma de programmation est le suivant :

$\text{pH}_{(1)} - \text{pH}_{(2)} - \text{pH}_{(3)} - \text{pNa}_{(3)} - \text{Eh}_{(1)} - \text{Eh}_{(2)} - \text{Eh}_{(3)}$
Un espace de temps est prévu entre chaque interrogation pour bien individualiser les traces sur l'enregistreur.

(1) Modèle 220-1 de CROUZET-FRANCE.

La mise en route de chaque cycle complet d'interrogation est commandée par un second programmeur, plus petit, permettant de choisir les interrogations toutes les heures, 6 heures, 12 heures ou 24 heures.

Les programmeurs fonctionnent avec des moteurs synchrones alimentés en 12 volts continu — synchronisés par un montage électronique.

Les contacts du programmeur commandent des relais à très haut isolement ($> 10^{14} \Omega$) qui coupent les circuits d'électrode. Le blindage du coaxial est également coupé.

L'enregistrement n'est mis sous tension que quelques minutes avant le début d'un cycle de mesure.

L'amplificateur reste constamment sous tension.

3.4. Le fonctionnement

L'ensemble de l'appareillage (amplificateur, programmeur, enregistreur) est réuni dans un coffre en bois à fermeture étanche (photogr. 2).

L'hygrométrie est maintenue basse avec du silicagel. L'inscription des mesures est visible sans ouvrir la boîte. Les commandes électriques sont

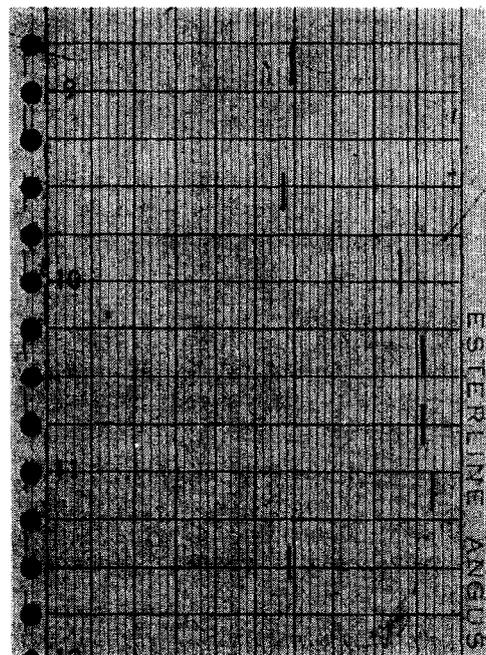


FIG. 7. — Exemple d'enregistrement

accessibles également à l'extérieur. L'alimentation électrique se fait à partir de deux accumulateurs de 12 volts.

L'ensemble ne nécessite pratiquement pas de surveillance, si ce n'est d'avoir à changer régulièrement les piles d'alimentation de l'amplificateur et de la tension d'opposition et de choisir la programmation.

Des contrôles sont faits régulièrement, ils consistent d'une part à déconnecter les électrodes au niveau de l'amplificateur et à connecter une électrode extérieure immergée dans un tampon pH 7 afin de vérifier que la position f.é.m. 0 n'a pas varié, d'autre part, à contrôler la réponse des capteurs sur un appareil de mesure indépendant (pHmètre - millivoltmètre Portatest). Sur l'exemple d'enregistrement ci-dessus datant du 27-4-1977 on peut lire de haut en bas :

- le point zéro (pH 7), 0 mV, calé à -300/+200 mV
- le pH (1) = - 10 mV (pH 7,2)
- le pH (2) = +130 mV (pH 4,8)
- le pH (3) = +165 mV (pH 4,4)
- le pNa (3) = +165 mV
- le Eh (1) = +175 mV (par rapport à l'électrode de référence)
- le Eh (2) = - 10 mV » » »
- le Eh (3) > -300 mV » » »

Signalons que le régime hydrique du sol étudié est régulièrement suivi à l'humidimètre à neutrons, type SOLO, du C.E.N. de Cadarache, au moyen d'un tube mis en place verticalement à 70 cm des capteurs.

Un relevé de température est également effectué manuellement grâce à un couple chromel alumel installé au niveau 1 du sol (40 cm).

4. REMARQUES SUR LES PREMIÈRES MESURES

L'appareil en place depuis 7 mois fonctionne normalement. Les premières mesures obtenues sont intéressantes bien qu'en raison d'une saison exceptionnellement sèche nous n'ayons pu saisir les conditions extrêmes d'hydromorphie habituelles les autres années.

4.1. Le pH

Les pH enregistrés de février à juillet 77 ont montré des variations minimales (cf. fig. 8) :

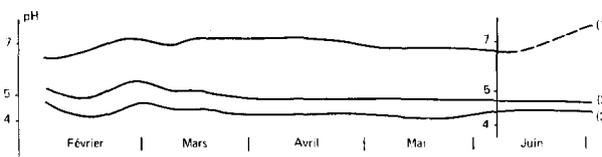
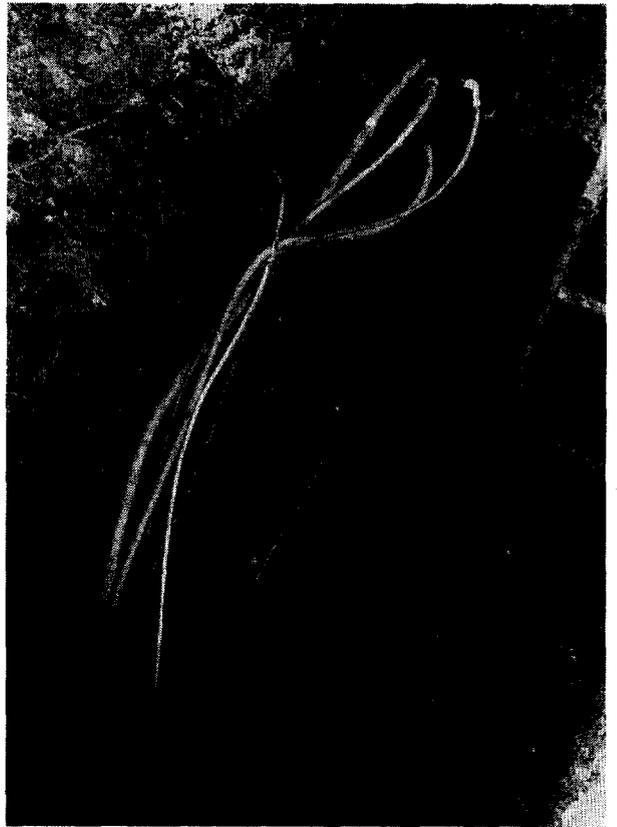


FIG. 8. — Variations du pH aux trois niveaux d'interrogation du sol de février à juillet 77.

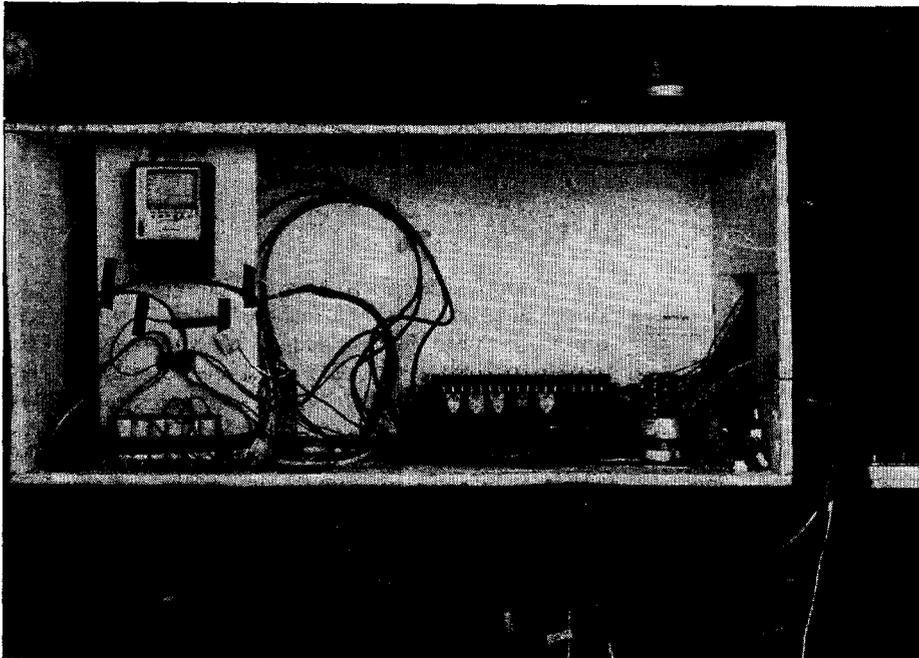
Une première phase d'oscillation observée simultanément aux trois niveaux est due à l'instabilité de la tension de décalage liée à l'usure de la pile 1,5 V. Les pH des horizons 40 et 100 cm montrent une légère tendance à diminuer (0,2 unités pH), des mois d'hiver aux mois d'été. Début juin, l'électrode supérieure a commencé à donner des indications peu vraisemblables (pH élevé), mais nous étions prévenus de ce phénomène qui apparaît avec un fort dessèchement ; le contact électrique est mauvais et l'amplificateur a ses entrées « en l'air » et talonne au maximum. La vérification a été faite en arrosant copieusement le profil étudié ; après quelques dizaines de minutes, les mesures sont revenues à leur ancienne valeur. A partir de fin mai, l'électrode de pH de profondeur située dans l'horizon à Gley saturé d'eau a donné des indications erronées probablement dues à une rupture d'étanchéité de la jonction électrique. C'est un point important à soigner lors de l'installation.

4.2. Le pNa

L'électrode de pNa installée en profondeur ne donne aucune valeur utilisable, mais nous avons commis l'erreur de la placer dans l'horizon à Gley dont le pH est de l'ordre de 4 et pour lequel les interférences dues aux ions H^+ sont dominantes pour cette marque d'électrode ; si bien que ses indications étaient rigoureusement les mêmes que celles de l'électrode de pH placée au même niveau. En raison de la défectuosité de l'électrode de pH (3) nous disposons d'une voie libre sur la programmation et nous en avons profité pour tester une seconde électrode spécifique du sodium, mais dans un domaine de pH suffisamment élevé (supérieur à 6)



PHOTOGR. 3. — Les électrodes en place



PHOTOGR. 4. — Vue intérieure
du dispositif

pour que sa réponse soit correcte. La courbe d'éta-lonnage ayant été effectuée au laboratoire, nous avons contrôlé sa réponse et l'avons mise en place en novembre 1977 au niveau 1 du sol (45 cm de profondeur - horizon A₂/(B) dont le pH est de 6,5). Les premières mesures enregistrées ont donné pour cet horizon -80 mV, c'est-à-dire de l'ordre d'une dizaine de mg de sodium pour 100 g de sol, chiffre du même ordre de grandeur que celui donné par la mesure classique au spectrographe de flamme sur extrait de saturation de cet horizon ($\text{Na}^+ < 1 \text{ méq}/100 \text{ g sol}$).

Il faut néanmoins prévoir de tester d'autres marques d'électrodes qui sont signalées admettre des pH bas et aussi d'expérimenter des électrodes autres que de verre (électrodes solides).

4.3. Le Eh

Les potentiels d'oxydo-réduction enregistrés de février à juillet 1977 sont schématisés dans la figure 9 et appellent quelques remarques :

— aussitôt après leur installation, les trois électrodes pourtant situées dans trois horizons nettement différents du point de vue intensité de l'hydromorphie,

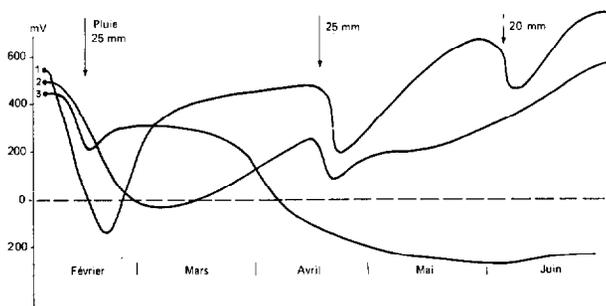


FIG. 9. — Variations du Eh (exprimé par rapport à l'hydrogène) aux trois niveaux d'interrogation du sol de février à juillet 77

ont donné, même après fermeture de la fosse et pendant plusieurs jours, des indications du même ordre de grandeur (+450 à +550 mV/H₂). Ce n'est qu'après plusieurs jours, et progressivement, qu'elles se sont équilibrées et ont donné des valeurs très différentes pour les trois horizons. (Cette phase de mise en équilibre a en outre été perturbée par une pluie de 25 mm.)

Ceci souligne si besoin est, que la simple mesure ponctuelle à un instant donné, ne donne qu'une approche très insuffisante du potentiel d'oxydo-réduction du sol ;

— au cours des principaux épisodes pluvieux survenus au printemps, les deux électrodes supérieures ont enregistré des chutes importantes et brutales de potentiel (200 à 300 mV en quelques heures). L'horizon à Gley profond n'a pas réagi à ces pluies mais a montré une diminution progressive de son potentiel redox pour atteindre des valeurs très basses (-200 mV) au printemps.

4.4. Contrôle de la réponse des capteurs

Les électrodes de platine semblent donc répondre parfaitement, et les phénomènes d'empoisonnement ou d'isolement dus à la formation d'une gangue ne semblent pas s'être manifestés. C'est ce que tend à prouver la première expérience de réhumectation du sol que nous avons effectuée en juillet 1977 et au cours de laquelle 450 litres d'eau distillée ont été infiltrés dans le sol. Les électrodes situées aux niveaux 40 cm et 100 cm ont nettement réagi (cf. fig. 10) à cette simulation de pluie.

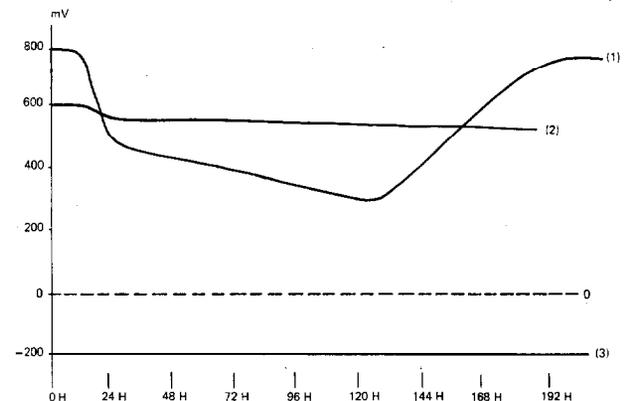


FIG. 10. — Variations du Eh (exprimé par rapport à l'hydrogène) aux trois niveaux d'interrogation du sol, au cours de l'expérience de réhumectation (juillet 77).

Nous avons effectué au mois d'octobre 1977 une seconde expérience d'humectation du sol afin de nous assurer que la réponse des différents capteurs n'était pas perturbée par la sécheresse d'été. Le sol a donc été soumis à un arrosage copieux de 1 000 l

d'eau distillée et les différentes électrodes ont répondu de la façon suivante :

Au niveau des ÉLECTRODES DE PLATINE, le potentiel de l'horizon 3 a brusquement augmenté le 1^{er} jour de -150 mV à $+150$ mV/H₂ et repris sa valeur initiale après 4 jours, alors que celui des deux horizons supérieurs a peu varié. Ceci s'explique par la très forte dessiccation du sol qui a facilement absorbé les 1 000 litres d'eau, influençant seulement le niveau profond à gley, contrairement à ce qui s'était passé lors de l'arrosage d'été qui lui avait marqué uniquement sur les Eh des deux horizons supérieurs.

LES ÉLECTRODES DE PH

L'électrode du niveau 1 a redonné des valeurs normales, le contact s'étant rétabli avec l'humectation du sol, montrant cependant une plus grande inertie de réponse que lors de la première humectation.

L'électrode du niveau 2 a montré une augmentation sensible (pH 4,85 \rightarrow 5,35) probablement en raison de la remise en solution des sels concentrés au cours de la saison sèche.

L'électrode du niveau 3 profond, a continué à donner des indications peu vraisemblables.

L'ÉLECTRODE pNa de profondeur qui, en raison de la forte interférence des ions H⁺ a pris la relève de l'électrode de pH défectueuse, n'a pas montré de variation significative au cours de l'arrosage.

Il semble donc qu'un séjour de 9 mois dans le sol n'ait pas ou peu altéré la réponse des capteurs (sauf accident particulier déjà signalé). De toute façon, un contrôle sera effectué pour chacun en fin d'expérimentation après démontage de l'ensemble.

4.5. L'amplificateur et l'enregistreur

— Le système d'enregistrement a marché sans défaillance, cependant, nous avons eu quelques

ennuis dus à l'instabilité de la tension de décalage obtenue simplement aux bornes d'un potentiomètre. Il est nécessaire d'alimenter ce potentiomètre avec un circuit régulateur type 580 M d'Analog-Devices monté avec une pile de 4,5 V ; la précision de ce montage est très grande.

— Le circuit de décalage permet de situer le point zéro (pH 7) à un endroit quelconque de l'échelle, au mieux de la gamme à explorer. Il faudra prévoir l'enregistrement de ce point qui est une référence importante pour l'étalonnage.

— Le plus gros inconvénient du montage actuel provient de la zone trop étroite des potentiels enregistrés. Tout en conservant le même enregistreur, il faut envisager un perfectionnement permettant une gamme de mesure élargie (± 500 mV), ce qui peut sans doute s'obtenir avec un montage utilisant un potentiomètre d'opposition commandé par un moteur mis en marche pour $+ ou - 500$ mV selon les indications d'un détecteur de zéro dont il existe actuellement de nombreux modèles simples et sensibles ; solidaire de ce potentiomètre se trouve monté un potentiomètre répéteur couvrant juste la zone battue par l'enregistreur.

CONCLUSION

Nous n'ignorons pas que les électrodes ne sont pas utilisées dans des conditions parfaites, mais c'est le lot inévitable de telles mesures. (La température n'est pas toujours connue avec certitude ; il peut se former des dépôts sur les électrodes, créant des micromilieus...).

Néanmoins, notre but n'est pas d'obtenir des valeurs absolues, mais beaucoup plus d'essayer de mettre en évidence des variations qui vont dans le sens des phénomènes.

*Manuscrit reçu au Service des Publications de l'ORSTOM
le 3 novembre 1978*

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- BAILEY, 1976. — Analysis with ion-selective Electrodes. *Heyden*.
 BARTHE (M.L.) et HEDIN (G.), 1973. — Chimie analytique. 1 - Méthodes électrochimiques. A. Colin Paris.
 BOHN, 1968. — Electromotive force of inert electrodes in soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 32 : 211.

- BOHN, 1969. — The EHF of platinum electrodes in dilute solutions and its relations to soil pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 33, n° 5 : 639.
 DEIBNER et MOURGUES, 1967. — Etude des facteurs responsables de la rapidité de réponse et de la sensibilité des électrodes de platine. *Chimie Analytique*, vol. 49, n° 5 : 268.

- DUGEHAULT (R.). — Applications pratiques et cours pratiques d'utilisation de l'amplificateur opérationnel (2 volumes) ETSF 2 à 12 rue de Bellevue 75019 Paris.
- DURST, 1969. — Ion selective electrodes. USA National Bureau of Standards, Special publication 314.
- HEWLETT-PACKARD, 1970. — Floating measurements and Guarding, juin.
- LINEBARGER *et coll.*, 1975. — A new technique for rapid and continuous measurement of redox potentials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 39 : 375-377.
- LOYER (J.Y.) et SUSINI (J.), 1976. — Effets de la dynamique de l'eau dans les sols à excès d'eau. Note n° 2 : Etude d'une méthodologie de mesure en continu sur monolithe de sol, du potentiel d'oxydo-réduction, du pH et de dosage du fer ferreux. ORSTOM DRES Tunis. *Multigr.*
- PUNGOR (E.), 1972. — Ions selective electrodes. AKADEMIAI Kiado-Budapest 1973.
- RODRIGO et POLLARD, 1962. — Changes in oxydation-Reduction potentials of two soils on submergence ; Influence of pH and organic matter. *J. Sci. Food Agric.* 13, janvier.
- STROBEL, 1962. — Les méthodes physiques en chimie. Masson Editeur, Paris.
- ZOBELL, 1946. — Studies on Redox Potential of marine sediments *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 30 pages : 447-514.
- Notice technique de ANALOG-DEVICES sur l'amplificateur AD 515.
- Bulletin d'application AN-23 de TELEDYNE-PHILBRICK juin 1976. Guide pour les amplificateurs opérationnels.
- Notice technique de ANALOG-DEVICES sur le régulateur AD 580.
- Notice technique de ANCOM sur l'amplificateur 15 A.7.
- Notice technique METROHM sur l'électrode EA 109 Na.