

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Comparaison des méthodes de mesure
de la capacité d'échange d'ions d'un sol.
Mise au point d'une méthode rapide

par

R. AMAVIS

Rapport CEA n° **1334**

1959

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boit postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et O.)

AMAVIS R.

Rapport CEA n° 1334

COMPARAISON DES METHODES DE MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE D'IONS D'UN SOL. MISE AU POINT D'UNE METHODE RAPIDE

Sommaire :

A l'occasion de l'étude du mouvement des ions radio-actifs dans un sol, nous avons été amenés à mesurer la capacité d'échange cationique de différents échantillons de sols ; ce paramètre étant un des plus importants pour apprécier la valeur de la fixation des ions radioactifs dans un terrain.

L'objet de ce rapport est d'exposer les diverses méthodes utilisées et de comparer les résultats obtenus.

Une méthode calorimétrique, utilisant $\text{CO}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ comme ion échangeable, a été mise au point : elle donne des résultats comparables à ceux obtenus avec les méthodes habituelles et permet de réduire considérablement la durée des manipulations.

1959

9 pages

AMAVIS R.

Report CEA n° 1334

COMPARAISON OF METHODS FOR MEASURING THE ION EXCHANGE CAPACITY OF A SOIL. DEVELOPMENT OF A QUICK METHOD

Summary :

In the course of a study on the movement of radioactive ions in soil we had to measure the cationic exchange capacity of various soil samples, this parameter being one of the most important in the appreciation of the extent of fixation of radioactive ions in the ground.

The object of this report is to describe the various methods used and to compare the results obtained.

A colorimetric method, using $\text{CO}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ as exchangeable ion, was developed. It gives results comparable to those obtained with conventional methods, whilst considerably reducing the time necessary for the operations.

1959

9 pages

Extrait du
BULLETIN DE L'ASSOCIATION
FRANÇAISE POUR L'ETUDE DU SOL

COMPARAISON DES METHODES DE MESURE
DE LA CAPACITE D'ECHANGE D'IONS d'UN

SOL

MISE AU POINT D'UNE METHODE RAPIDE

par R. AMAVIS

(Commissariat à l'Energie Atomique)

A - INTRODUCTION

A l'occasion de l'étude du mouvement des ions radioactifs dans un sol, nous avons été amenés à mesurer la capacité d'échange cationique de différents échantillons de sols ; ce paramètre étant un des plus importants pour apprécier la valeur de la fixation des ions radioactifs dans un terrain.

L'objet de ce rapport est d'exposer les diverses méthodes utilisées et de comparer les résultats obtenus.

Une méthode colorimétrique, utilisant $\text{CO}(\text{NH}_3)_6^{++}$ comme ion échangeable, a été mise au point : elle donne des résultats comparables à ceux obtenus avec les méthodes habituelles et permet de réduire considérablement la durée des manipulations.

B - METHODES UTILISEES

Nous avons utilisées deux sortes de méthodes : les unes faisant appel à l'échange d'ions, les autres à l'échange isotopique. Dans les deux cas l'échantillon doit être saturé avec l'ion choisi : on a opéré soit par agitation (bains) soit par colonne.

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- Préparations des échantillons

Les échantillons sont séchés à l'air, broyés, tamisés (tamis de 0,833 mm). Le refus au tamisage est mis à tremper 24 heures dans l'eau distillée et permutée (résistivité $\approx 10^6$ ohms) afin de récupérer les parties argileuses fixées sur le refus. On le lave ensuite sur le même tamis que précédemment.

La partie finalement refusée est séchée à l'air et pesée. Elle est en principe dépourvue de capacité d'échange.

Il est nécessaire de tenir compte de ce refus pour le calcul de la capacité d'échange totale.

Les différentes fractions de terre non refusées au tamisage sont séchées à l'air et bien mélangées. La prise d'échantillon est de l'ordre de 5 à 10 grammes afin de réduire l'erreur systématique d'échantillonnage.

(1) Méthode à l'Acétate d'Ammonium (par bains)

On utilise une solution d'Acétate d'Ammonium N/10 dont le pH est ajusté à 7,00 avec une solution de NH_4OH diluée.

L'échantillon de terre est placé dans un tube à centrifuger de 50 ml. On ajoute 20 ml de solution et on agite 30 minutes à la secoueuse mécanique. On sépare la terre de la solution par centrifugation (10 min. à 1000 g). On recueille le liquide surnageant.

On renouvelle la solution (20 ml) ; on remet la terre en suspension et on agite 30 minutes. La saturation de la terre est obtenue au moyen d'agitations successives avec une solution renouvelée. On obtient dans la

1ère agitation	80%	de la saturation
2ème "	90%	"
3 "	96%	"
4 "	100%	"

Par mesure de sécurité nous faisons 5 agitations successives.

La terre est ensuite lavée par agitation par 2 fois 20 ml d'eau distillée et permutée, et par 2 fois 20 ml d'alcool. Chaque lavage dure 30 minutes.

Tous les liquides surnageants sont recueillis et on dose l'ammonium par la microkjeldahl. Par différence avec la teneur en ammonium de la solution \underline{N} de départ on obtient la capacité d'échange.

10

$$Q_{\text{meq}/100 \text{ g}} = \frac{100}{P} (C_0V - CV')$$

Q : capacité d'échange en milliéquivalents par 100 g.

C_0 = concentration en NH_4^+ de la solution de départ en meq/ml

C = concentration en NH_4^+ des liquides surnageants.

V = volume de la solution de départ utilisée en ml

V' = volume des liquides surnageants en ml

P = poids de l'échantillon en grammes.

(2) Méthode au Césium marqué

(a) Mode opératoire par bains

La terre est agitée 5 fois avec des solutions N/10 de Cl Cs marqué avec environ 2000 c/ml/m de Cs ¹³⁷. Les mesures de radioactivité sont faites avec un compteur cloche (épaisseur de fenêtre 1,3 mg/cm²).

La technique de la saturation et du lavage de la terre est analogue à celle utilisée dans le cas de la méthode à l'acétate d'Ammonium. Les liquides surnageants sont recueillis et nous mesurons leur radioactivité spécifique.

On en tire la capacité d'échange

$$Q \text{ meq/100 g} = \frac{100}{P} \frac{(C_0^* V - C^* V)}{A. S.}$$

Q = Capacité d'échange en milliéquivalents par 100 g.

C₀^{*} et C^{*} sont les activités respectives des solutions de départ et des solutions surnageantes en coups/ml/min

V et V' sont les volumes respectifs des solutions de départ et des solutions surnageantes en ml

A. S. est l'activité spécifique de la solution en coups/ml/min/meq de Cs

(b) Mode opératoire par colonnes

La terre est placée dans une colonne de verre de 1 cm de diamètre entre 2 bouchons de laine de verre. Pour assurer le bon mouillage de la terre on chasse au préalable l'air de la colonne par un barbotage de CO₂ (pendant 1/2 heure).

On recueille des fractions de 100 ml jusqu'à ce qu'on atteigne l'activité spécifique de la solution influente.

La capacité d'échange Q meq/100 g est donnée par la formule suivante :

$$Q \text{ meq/100 g} = \frac{100}{P} \frac{(C_0^* - C^*) V}{A. S.}$$

C_o^* et C^* sont les activités respectives de la solution influente et de la solution effluente en coups /ml/m

V = volume de liquide influent en ml

A. S. est l'activité spécifique de la solution en coups /ml/min meq de Cs 133

(3) Méthode au Strontium marqué

Les modes opératoires par bains et par colonnes sont identiques à ceux utilisés pour le Césium.

Seul le comptage de la radioactivité β du Sr 90 soulève une difficulté du fait de la présence de son descendant l' γ 90 de courte période. On utilise un écran d'aluminium qui absorbe tous les β du Sr 90 (0,54 MeV) et une partie des β de l' γ 90 (2,18 MeV). Par comptage avec ou sans écran on détermine le Sr⁹⁰ (1).

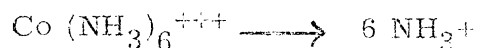
(4) Méthode au chlorure de cobaltihexammine (2) (3)

Les modes opératoires par bains et par colonnes sont identiques à ceux utilisés pour le Césium et le Strontium.

L'ion fixé est l'ion cobaltihexammine $Co(NH_3)_6^{+++}$ qui peut être dosé soit par microkjeldahl soit par colorimétrie

a) par microkjeldahl

C'est la méthode courante que nous avons utilisée : il faut toutefois remarquer qu'un ion cobaltihexammine trivalent donne 6 NH_3 .



(1) NESBITT - KAUFMAN - Mc CAULEY - ELIASSEN -

The removal of radioactive Strontium from water by phosphate coagulation NYO 4435 p. 49-53 Feb. 1952.

(2) la préparation de $Cl_3Co(NH_3)_6$ est donnée par KLOBB (Bull. Soc. Chim. 25 p. 1023 - (1901))

(3) Communication privée de M. MOREL, Professeur à l'Ecole Nationale d'Agriculture de GRIGNON.

b) par colorimétrie

La fixation des ions colorés $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ peut être suivie par colorimétrie. En lumière monochromatique la longueur d'onde λ de $515 \text{ m}\mu$ donne le coefficient d'extinction maximum, et la solution de $\text{Cl}_3 \text{Co}(\text{NH}_3)_6$ suit la loi de Lambert Beer. La courbe d'étalonnage donnant la densité optique en fonction de la concentration est une droite (Fig. 1)

En opérant avec des micro-tubes, il est possible d'effectuer la mesure colorimétrique sur un volume de 1 ml. Ainsi nous pouvons suivre avec précision la fixation de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ sur l'échantillon. Lorsque la concentration du liquide sortant de la colonne est égale à la concentration du liquide de départ (même densité optique des échantillons) la manipulation est terminée.

On fait alors une mesure de la concentration moyenne de tout le liquide sortant et en se rapportant à la concentration de départ on a la capacité d'échange :

$$Q \text{ meq}/100 \text{ g} = \frac{100}{P} V (\text{Co} - \bar{\text{C}})$$

P = poids de l'échantillon en grammes

V = volume passé sur la colonne en millilitres.

Co = concentration en $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ du liquide de départ en meq/ml

$\bar{\text{C}}$ = concentration en $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ du liquide de départ effluent en meq/ml

Influence des ions étrangers

La stabilité des solutions de cobalthexammine conservées en flacon sombre semble parfaite dans l'intervalle de concentration

$$\left(\frac{N}{10} \text{ à } \frac{N}{100} \right)$$

où elles sont utilisées. Après passage sur une colonne de terre la concentration des sels dissous ne modifie pas l'absorption de la lumière (cette concentration est d'ailleurs faible et les sels dissous sont, en général incolores). Il faut cependant prévoir au fond de la colonne un gros tampon de laine de verre pour éviter l'entraînement de fines particules.

Sensibilité

Le galvanomètre utilisé a une sensibilité telle qu'une déviation d'un quart de division du cadran du potentiomètre ne donne pas une déviation notable du galvanomètre. Ceci entraîne une erreur dans les mesures de densité optique de 0,5 %. Ce qui donne, d'après la courbe d'étalonnage (fig. 1) une erreur de 5% sur les concentrations. La capacité d'échange est donc connue à 5% près.

(5) Méthodes pour échange isotopique

On met au contact de l'eau distillée marquée au Sr^{90} ou Cs^{137} avec un échantillon de terre saturée en Sr^{87} ou Cs^{133} .

D'après le principe de l'échange isotopique, à l'équilibre, le rapport des concentrations des 2 isotopes du Strontium (ou du Cesium) est le même dans la phase liquide et dans la phase solide.

Mode opératoire

On opère par bûins. Dans un premier stade on échange les ions de la terre avec ceux d'une solution N/10 de Sr^{87} ou de Cs^{133} au moyen de 5 agitations successives et en rejetant chaque fois les liquides surnageants.

Sans faire le lavage on ajoute 20 ml de solution N/10 de Cs^{133} marqué au Cs^{137} ou de Sr^{87} marqué au Sr^{90} .

On agite 4 heures pour atteindre l'équilibre et on mesure la radioactivité de la solution surnageante séparée par centrifugation.

Soit : C^* l'activité spécifique en Sr^{90} ou Cs^{137} de la solution en coups/min/ml

C la concentration de la solution en Cs^{133} ou Sr^{87} en meq/ml (elle reste pratiquement inchangée)

q^* l'activité en Sr^{90} ou Cs^{137} fixée sur la terre en coups/min/g (obtenue par différence)

q la capacité d'échange de la terre en meq/g

et
$$\frac{C^*}{C} = \frac{q^*}{q}$$

d'où la capacité d'échange Q meq/100 g est donnée par :

$$Q \text{ meq/100 g} = \frac{100}{P} \frac{V (C_0^* - C^*)}{A. S.}$$

V = Volume de la solution radioactive en ml

C_0^* Activité spécifique de la solution radioactive en coups/ml/min avant l'agitation

C^* Activité spécifique de la solution radioactive en coups/ml/min à l'équilibre

A. S. activité spécifique de la solution radioactive en c/ml/min/meq

C - CONCLUSION

Le tableau 1 donne l'ensemble des résultats obtenus avec les différentes méthodes ainsi que la durée effective d'une mesure.

Remarquons que de façon générale la technique des colonnes (1) permet d'opérer plus rapidement que par bains et nécessite moins d'opérations délicates (centrifugations - transvasements).

D'autre part les résultats obtenus avec les méthodes faisant appel au Sr^{++} et au Cs^+ sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec NH_4^+ et $Co(NH_3)_6^{++}$: dans le premier cas la précision des mesures (15%) est fonction des erreurs de comptage tandis que l'utilisation de $Co(NH_3)_6^{++}$ conduit à une précision de 5%, et qui est fonction du photomètre utilisé, par mesure colorimétrique, et une précision de 3% par mesure microkjeldahl.

Ainsi donc la méthode au chlorure de cobaltihexammine donne des résultats voisins de la méthode standard à l'acétate d'ammonium. De plus en utilisant un mode opératoire par colonne et en faisant une mesure colorimétrique on réduit notablement la durée des manipulations par rapport aux méthodes usuelles.

(1) Remarque : avec un échantillon de sol très perméable, on peut augmenter le débit de la colonne en incorporant à l'échantillon un matériau sans capacité d'échange : sable, laine de verre ou amiante.

TABLEAU I - RESULTATS SUR UN MEME ECHANTILLON

Méthode	Temps passé pour la mesure Saturation + lavage	Analyse	Total	Résultats en meq/100 g	Moyenne	Erreur en %	Temps de tra- vail effectif.
Acétate d' NH_4 (bains)	8 h	1 h	9 h	19-18,5-18-18,5	18,5	± 4%	6 h
Cesium marqué (bains)	8 h	1 h	9 h	24,6-26	25,3	± 15%	5 h 30
Cesium marqué (colonnes)	4 h	1 h	5 h	22,8-23,1	23,0	"	2 h
Sr marqué (bains)	8 h	1 h 30	9h30	22-22,4	22,2	± 18%	6 h
Sr marqué (colonnes)	4 h	1h30	5h30	21,7-21,1-21,4	21,5	"	2 h 30
Cobalthexammm. (bains)	8 h	1h Kjeldahl Color. 5'	9 h	19,1 - 19	19	± 3%	6 h
Cobalthexammm. (colonnes)	4 h	Kjeldahl 1h Color. 5'	5 h	19,4-19,5	19,5	± 5%	5 h 05
Sr échange isotopique	4 h	Kjeldahl 5 h	5 h	19,5 - 19,5	19,5	± 5%	30'
Cs échange isotopique	6 h	1h30	7h30	21,5-21,6	21,6	± 5%	30'
Cs échange isotopique	6 h	1h30	7h30	24-25,8-24-26,2	25	± 18%	6 h
Cs échange isotopique	6 h	1 h	7 h	24-23,8-21,4-22	22,8	± 15%	5 h 30

fig.1_ ETALONNAGE DE $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$

COLORIMETRE PHOTOVOLT 402 E

$\lambda = 515 \text{ m}\mu$

