

## APPLICATION DES DOSAGES AUTOMATIQUES A L'ANALYSE DES SOLS

Essais effectués au Laboratoire des Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M.  
à Bondy avec l'autoanalyseur Technicon

### 3° partie

par

B. DABIN\*

avec la collaboration de J.C. BRION\*\*  
et des techniciens du laboratoire des sols de Bondy\*\*\*

**SOMMAIRE** - Cette troisième partie consacrée aux techniques de dosage des extraits de sol par l'autoanalyseur Technicon comporte :

- 1 - Le dosage du carbone organique dans les sols.
- 2 - La détermination de la capacité d'échange de bases dans les sols, comportant les dosages de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Cl}^-$ .
- 3 - L'analyse du phosphore assimilable dans les sols tropicaux.

*Les deux premières parties ont été publiées dans les cahiers O.R.S.T.O.M. série Pédologie, vol. III, n° 4 - 1965 et vol. IV, n° 1 - 1966.*

*et comportent les dosages :*

- de l'azote total Kjeldahl,
- du phosphore sous différentes formes,
- du fer, de l'aluminium, du titane par attaque totale triacide
- du fer total,
- du fer libre.

\* : Directeur de recherches O. R. S. T. O. M.

\*\* : Technicien aux S. S. C. - BONDY.

\*\*\* : P. PELLOUX - C. REGAZZI - E. GAVINELLI.

(1) - (2) : Ces méthodes ont été présentées au Symposium Technicon - PARIS - Novembre 1966.

# 1 - DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE DANS LES SOLS<sup>(1)</sup>

## 1.1 - Introduction

Le présent article se propose de décrire une méthode de dosage du carbone organique des sols par voie humide, dans laquelle la titration finale est réalisée par l'auto-analyseur Technicon.

Cette méthode est moins précise que celles dans lesquelles on dose l'anhydride carbonique obtenu par oxydation de la matière organique par voie sèche ; mais elle permet d'examiner un grand nombre d'échantillons, d'étudier statistiquement les résultats en déterminant leur erreur qui est souvent faible en regard des larges limites dans lesquelles varient les taux de carbone des sols, et des différences que l'on veut mettre en évidence.

## 1.2 - Principe de la méthode

### 1.2.1 - MÉTHODES CHIMIQUES

Deux méthodes de dosage du carbone organique par voie humide sont utilisées d'une façon à peu près générale dans les laboratoires agronomiques, la méthode de ANNE (1945) et la méthode de WALKLEY et BLACK (1934).

Les deux méthodes sont basées sur le principe suivant :

On fait agir sur le sol dans des conditions bien définies une quantité connue d'un corps oxydant dont on dose ensuite l'excès inutilisé. Pour le calcul on admet que l'oxygène consommé est proportionnel au carbone que l'on veut doser.

L'oxydant employé est l'acide chromique en milieu sulfurique. Il s'agit de doser l'acide chromique en excès. Cet acide chromique se trouve à une concentration de l'ordre de 0,1 g dans 150 ou 200 ml, en présence de quelques ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré; on effectue le dosage à froid au moyen d'une solution d'un sel ferreux (sel de Mohr). L'indicateur est la diphénylamine; on rajoute généralement du fluorure de sodium ou de l'acide phosphorique pour rendre les ions ferriques inactifs, et accroître ainsi la netteté du virage.

La différence essentielle entre les deux méthodes "ANNE" et "WALKLEY et BLACK" réside dans le fait que la première comporte une attaque du sol à chaud (ébullition 5 mm) avec le bichromate en milieu sulfurique), alors que la seconde a lieu à froid (contact 30 mn).

La méthode à chaud a été choisie de préférence pour l'adaptation au technicon, car l'attaque de la matière organique est plus complète, et le résidu de bichromate plus limpide. Dans la méthode à froid, l'oxydation du carbone est incomplète et il faut multiplier les résultats par le coefficient 1,32; malgré tout cette dernière méthode s'est avérée assez reproductible et peut servir de méthode de référence.

La technique d'attaque du sol est donc inspirée directement de la méthode ANNE; pour que l'oxydation de la matière organique soit complète, il faut un excès suffisant de bichromate par rapport au carbone de la prise d'essai. L'auteur indique que la quantité de

---

(1) Cet article a été publié dans les comptes rendus du Symposium Technicon 1966 Vol II

carbone de la prise d'essai ne doit pas être supérieure à 30 mg. Le réactif utilisé est le suivant : 10 ml de solution de bichromate à 8 %, 15 ml d'acide sulfurique concentré.

Dans la technique décrite ci-dessous, les quantités de réactifs utilisés sont moitié moindres, la prise d'essai ne doit donc pas excéder 15 mg. La quantité de carbone est calculée approximativement d'après la quantité d'azote total dosé préalablement, en supposant  $C/N \neq 10$ .

## 1.2.2 - MÉTHODE AUTO-ANALYSEUR

Le principe de la méthode auto-analyseur consiste à remplacer la titration chimique de l'excès de bichromate par la colorimétrie directe des ions  $Cr^{3+}$  bleu vert, qui apparaissent par réduction des ions  $Cr^{6+}$  et qui sont proportionnels à la quantité de carbone oxydé.

On raisonne comme si l'ensemble de la matière organique avait la formule d'un hydrate de carbone, c'est-à-dire que, dans l'oxydation, deux oxygène O consommés correspondent à un carbone C; ce n'est en fait qu'une approximation.

Dans le cas de la colorimétrie directe des ions  $Cr^{3+}$ , la courbe d'étalonnage est réalisée à partir d'une solution de Glucose anhydre, de concentration en carbone connue.

L'oxydation des solutions standard de glucose se fait dans les mêmes conditions que l'oxydation du sol à analyser.

La colorimétrie des solutions oxydées se fait à  $590 m\mu$ .

## 1.3 - Détails de la méthode

### 1.3.1 - COMPOSITION CHIMIQUE DES RÉACTIFS

- Solution aqueuse de bichromate de potassium à 8%; 80g. dissous dans 1 litre d'eau
- Acide sulfurique concentré
- Solution de rinçage : Acide sulfurique à 18,75 %; 375 cc pour 2 litres d'eau
- Solution mère de glucose : 1 g de glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) pour 1 litre soit 0,4 mg C par ml.

Gamme étalon : prélever les quantités suivantes de solution mère, verser dans des béchers de 250 ml, amener à sec à  $70^\circ$  à l'étuve.

ml de solution à 0,4 mg C par ml	1	2,5	7,5	10	15	20	25	30	37,5
mg de C dans la prise	0,4	1	3	4	6	8	10	12	15

### 1.3.2 - MODE OPÉRATOIRE

#### 1.3.2.1 - Préparation de l'échantillon

Broyer finement la terre et passer au tamis (module 24 NFX 11501), peser un poids compris entre 0,125 et 2 g. et contenant au maximum 15 mg de C, et au minimum 3 mg.

La prise d'essai est calculée d'après le taux d'N total déterminé préalablement en supposant  $C/N = 10$ .

N total % dosé	C % calculé	Prise de terre en g	C en mg dans la prise de terre
0,01 à 0,04	0,1 à 0,4	2	2 à 8 mg
0,04 à 0,07	0,4 à 0,7	1	4 7
0,07 0,15	0,7 1,5	0,5	3,5 7,5
0,15 0,30	1,5 3	0,25	3,75 7,5
0,3 0,6	3 6	0,125	3,75 7,5

Même si le rapport C/N monte à 20, la prise d'essai ne dépasse pas 15 mg. Il est facile de peser de faibles quantités de terre sur l'échantillon finement broyé. Partant de 1 kg de terre tamisée au tamis 2 mm, 30 g. environ sont échantillonnés soigneusement au diviseur échantillonneur MINEMET.

Ces 30 g. représentatifs de l'ensemble sont broyés très finement au mortier d'agate à boulets; la poudre fine entièrement tamisée est homogène.

### 1.3.2.2 - Oxydation de l'échantillon

L'échantillon est placé dans un petit matras de Kjeldahl de 30 ml (volume total environ 50 ml). Ce matras porte un trait de jauge gravé sur le col à 40 ml. La jauge est réalisée avec 5 billes de verre calibrées de 7,5 mm de diamètre dans le matras.

On rajoute : 5 ml de bichromate à 8 % + 7,5 ml d'acide sulfurique concentré.

Le matras est coiffé d'un petit entonnoir.

Le mélange est porté à l'ébullition douce pendant 5 minutes (comptées après le début de l'ébullition). L'appareil de chauffage est une rampe électrique pouvant contenir trois rangées de 15 matras, soit 45 matras.

Le chauffage est réglé de façon que 15 matras puissent être attaqués simultanément d'une façon homogène, puis on passe aux 15 suivants et ainsi de suite.

Les matras doivent être enlevés de la rampe et mis à refroidir; ensuite on rajoute de l'eau aux 2/3 et on agite; on laisse refroidir à nouveau, on complète à volume, on agite, et on laisse déposer une nuit les fioles bouchées debout dans des rateliers.

Le lendemain, la partie supérieure du liquide est parfaitement décantée et peut passer dans l'auto-analyseur (on pourrait aussi opérer une filtration sur verre fritté, un filtre en cellulose étant attaqué, ou bien centrifuger (1)).

### 1.3.2.3 - La gamme étalon est oxydée dans des conditions identiques :

5 cc de bichromate et 7,5 cc d'acide sulfurique sont rajoutés dans les béchers de 250 contenant le glucose desséché; les béchers sont portés à l'ébullition pendant 5 mn sur plaque chauffante, puis le liquide est dilué, versé dans des matras identiques aux précédents, et le volume est complété à 40 ml. Après homogénéisation les matras sont conservés une nuit.

Le repos de la gamme doit être identique à celui des échantillons, et ne pas excéder 24 heures; au delà, on note un affaiblissement de la coloration. L'abaissement mesuré est identique dans la gamme et dans les échantillons; les taux de carbone mesurés restent constants.

(1) La centrifugation améliore la précision -

### 1.3.2.4 - Spécificité des résultats, absence d'interférences

En principe le sol ne contient pas d'autres corps réducteurs que le carbone, sauf dans les cas exceptionnels (1) (les sels ferreux sont généralement oxydés à l'air), les erreurs possibles sont celles qui ont déjà été étudiées par ANNE (1945), les comparaisons ont été effectuées par rapport à des analyses de carbone par voie sèche. L'oxydation sulfochromique est presque complète; ANNE utilise cependant un coefficient de correction de 1,025.

Dans le présent travail, c'est la méthode ANNE qui sert de référence.

### 1.3.2.5 - Vitesse d'analyse

Le passage des solutions à l'auto-analyseur se fait à la vitesse de 40 échantillons à l'heure, mais, en réalité, c'est l'attaque manuelle qui est le facteur limitant; il est possible de réaliser une centaine d'attaques dans une demi-journée, mais les dilutions, les ajustements à volume nécessitent également un certain temps de manipulation; le rendement final est un problème d'organisation du travail.

## 1.4 - Dosage à l'auto-analyseur

Le liquide clair surnageant dans le col des matras est versé avec précaution dans les godets du distributeur de capacité 8 ml.

Les témoins que l'on intercale entre la gamme et les échantillons à doser sont constitués par de l'acide sulfurique 18,75 %. Cette solution sert également de liquide de lavage dans le distributeur "SAMPLER 2"; c'est elle qui permet d'établir la ligne de base. Les solutions à doser sont pompées avec deux tubes violet de 2,5 ml/m + 1 tube vert de 2 ml/m, sectionnés par des bulles d'air, puis dilués avec de l'eau par un tube de 3,4 ml/m. Cette dilution a pour but d'augmenter le débit global, et également de diminuer un peu le titre en acide sulfurique pour ne pas détériorer les conduits.

Après une bobine de mélange grand modèle, le liquide passe dans le colorimètre (cuve rectangulaire de 10 mm) équipé d'un filtre 590m $\mu$ .

La vitesse est de 40 échantillons à l'heure.

---

(1) Dans le cas des sols riches en NaCl, le chlorure de chromyle CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se volatilise et n'interfère pas sur Cr<sub>3</sub><sup>+</sup>.

**flow diagram**

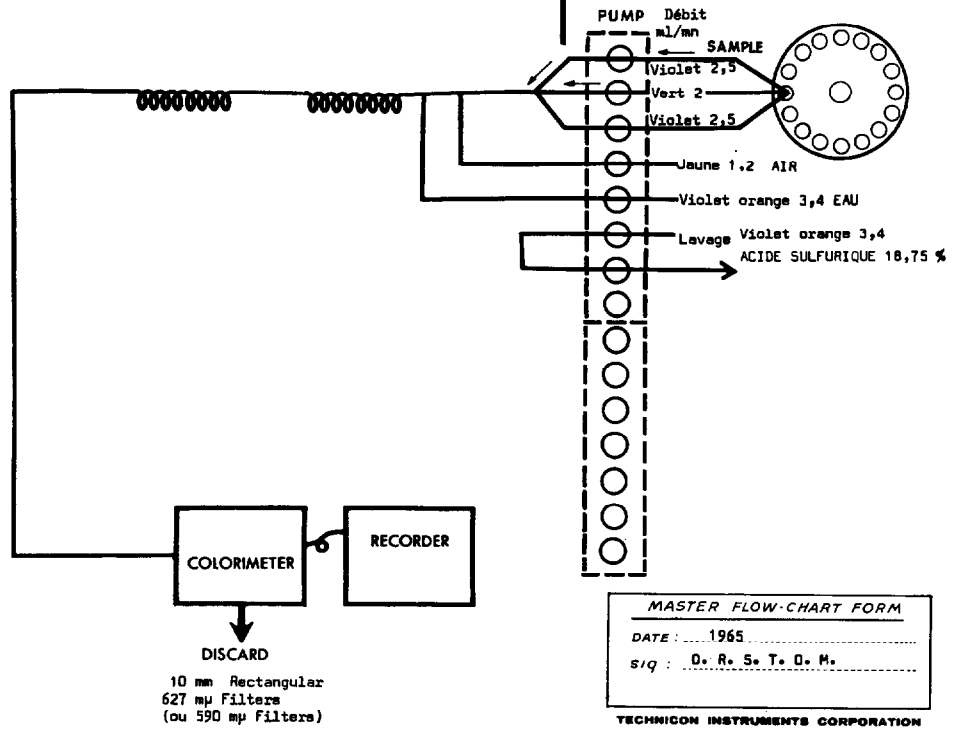


Fig. 1. - Manifold.

**Dosage du Carbone organique**  
 Enregistrement standard et exemples

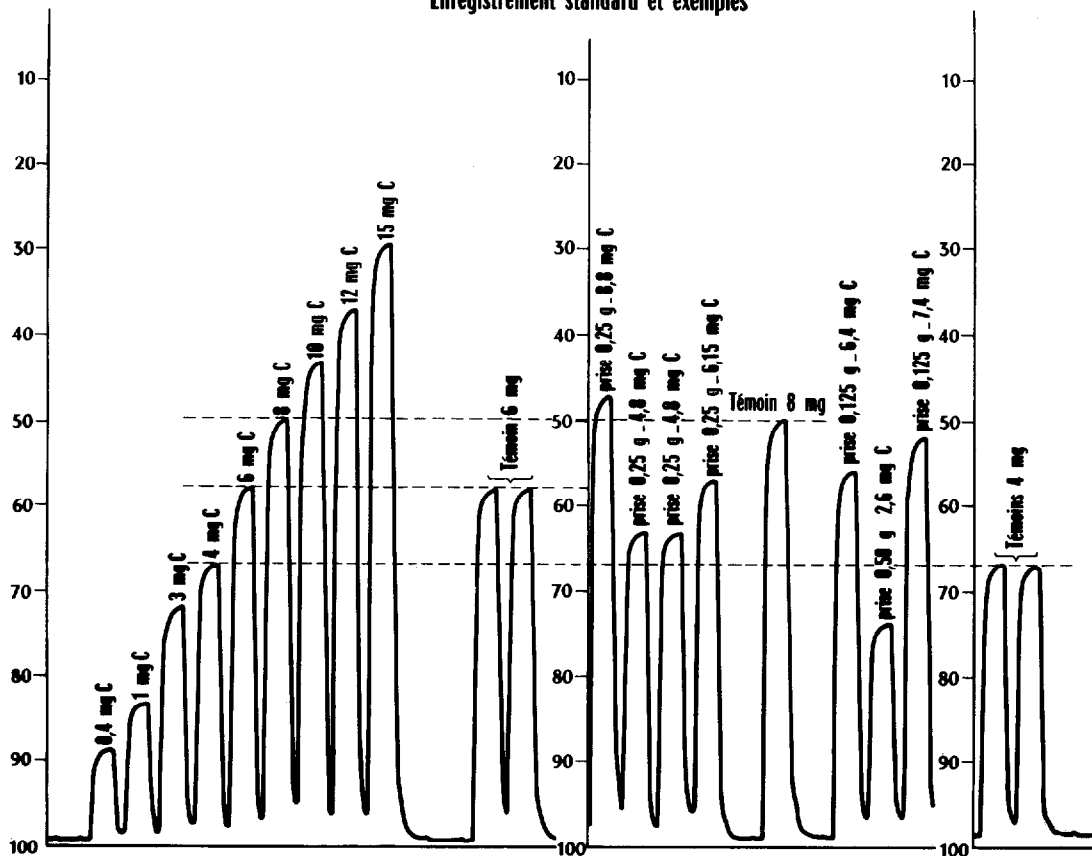


Fig. 2. - Enregistrement standard.

**Dosage du Carbone organique**  
**Courbe de titration**

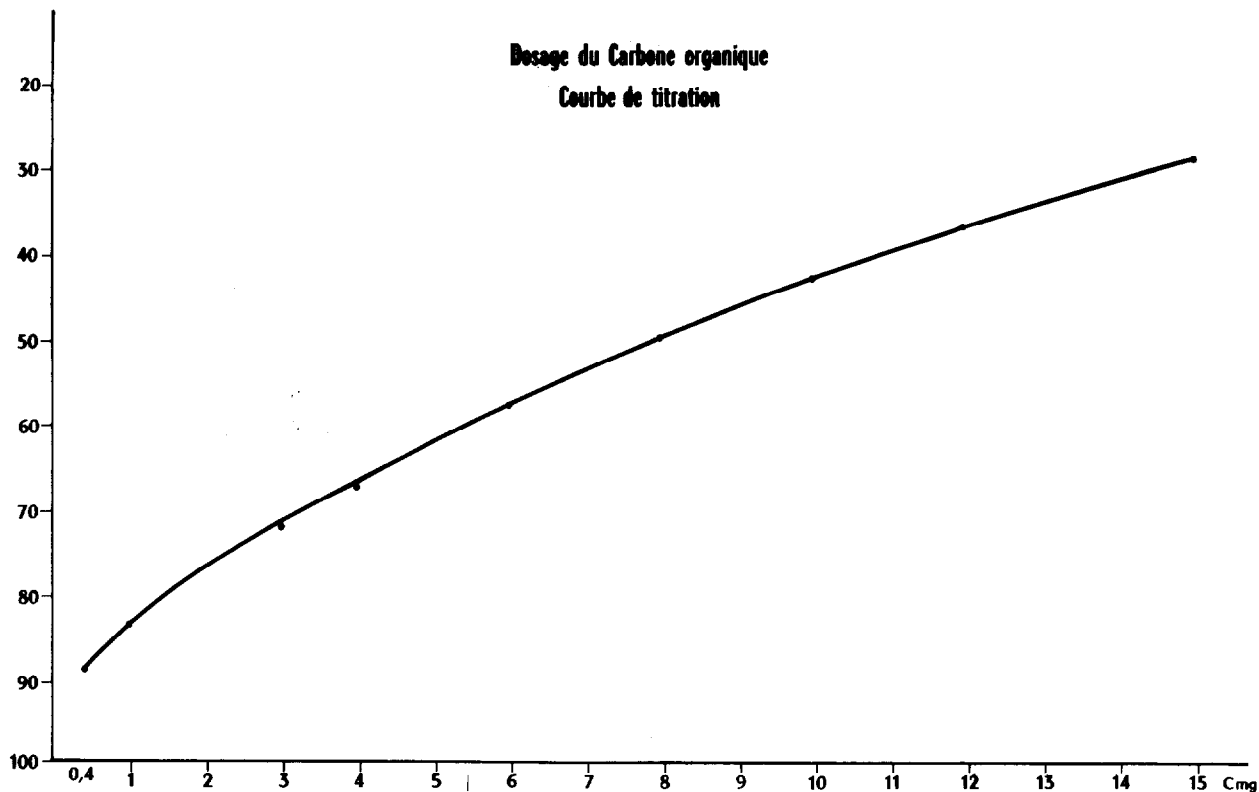


Fig. 3. - Courbe de titration.

## 1.5 - Résultats

La courbe d'étalonnage est très constante; elle est cependant refaite à chaque série.

Il est possible de doser au minimum : 0,02 % de carbone sur une prise de 2g. de sol  
et au maximum : 12 % de carbone sur une prise de 0,125g. de sol

Le résultat brut obtenu après comparaison avec la courbe étalon de glucose est multiplié par le coefficient de ANNE : 1,025.

Le tableau joint présente l'analyse d'une quarantaine d'échantillons dont les taux de carbone varient de 0,13 % à 3,7 %, par la méthode auto-analyseur, la méthode de ANNE et la méthode de WALKLEY et BLACK.

On peut considérer que, statistiquement, la correspondance entre les méthodes est bonne, les différences peuvent être positives ou négatives et sont essentiellement dues aux erreurs de manipulation manuelle.

Comparaison des dosages de Carbone par la méthode adaptée à l'Auto-analyseur  
Technicon et les méthodes chimiques classiques (Anne, Walkley et Black).

N° Echantillon D. 557	Poids de sol g.	Méthode Auto-analyseur (Anne modifiée)		Méthode de Anne dosage au sel de Mohr 0,5 N	Méthode de Walkley et Black
		C% chiffre brut	C% x 1,025	C%	C%
MLO 233	2	0,13	0,13	0,16	0,15
MLO 222	2	0,15	0,15	0,19	0,15
MLO 244	2	0,22	0,23	0,20	0,20
VSU 264	2	0,35	0,36	0,32	0,28
MLO 293	2	0,31	0,32	0,38	0,32
VSU 155	2	0,33	0,34	0,34	0,35
VSU 115	2	0,31	0,32	0,33	0,36
VSU 114	2	0,33	0,34	0,33	0,39
VSU 113	2	0,34	0,35	0,36	0,40
MLO 233	2	0,40	0,41	0,51 ?	0,40
VSU 263	2	0,41	0,42	0,38	0,41
VSU 112	2	0,37	0,38	0,38	0,44
MLO 292	1	0,46	0,47	0,45	0,44
MLO 243	1	0,47	0,48	0,44	0,47
VSU 154	2	0,47	0,48	0,52	0,56
VSU 133	2	0,48	0,49	0,53	0,59
VSU 244	2	0,55	0,56	0,68	0,60
VSU 152	2	0,52	0,53	0,56	0,62
MLO 63	1	0,64	0,66	0,67	0,64
VSU 135	1	0,60	0,62	0,67	0,64
VSU 132	1	0,60	0,62	0,58	0,66
VSU 262	1	0,72	0,74	0,67	0,73
MLO 242	0,5	0,76	0,78	0,73	0,75
VSU 111	1	0,72	0,74	0,84 ?	0,79
MLO 62	0,5	0,92	0,94	0,95	0,88
MLO 133	0,5	1,06	1,09	1,10	0,96
VSU 243	1	1,05	1,08	1,19	1,15
VSU 151	1	0,95	0,97	1,03	1,19
MLO 221	1	0,96	0,98	1,04	1,20
VSU 110	0,5	1,18	1,21	1,11	1,35
VSU 131	0,5	1,24	1,27	1,28	1,43
MLO 332	0,5	1,54	1,58	1,62	1,69
MLO 132	0,25	2,16	2,21	2,24	2,22
VSU 261	0,25	2,28	2,34	2,19	2,45
MLO 241	0,25	2,24	2,30	2,24	2,51
MLO 61	0,25	2,52	2,58	2,68	2,87
MLO 131	0,125	3,68	3,77	3,41	3,58
MLO 331	0,25	3,44	3,53	3,81	3,87

## Bibliographie

ANNE (P.) - Sur le dosage rapide du carbone organique des sols. Ann. agron., 15° année, n° 2, pp. 161-172.

WALKLEY (A.), BLACK (A.) - 1934 - An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid-titration method. Soil Sci., 37, pp. 29-38.



## 2 - DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE DE BASES DANS LES SOLS

### 2.1 - Introduction

La mesure de la capacité d'échange de bases des sols nécessitant de nombreux dosages. Le présent article montre comment ces dosages peuvent être réalisés par l'auto-analyseur.

### 2.2 - Principe de la méthode

Les sols possédant des éléments colloïdaux, argile et humus, se comportent comme des échangeurs d'ions ; ces colloïdes sont électro-négatifs et les éléments susceptibles d'être fixés sont surtout les cations alcalins et alcalino-terreux, mono ou bivalents, tels que  $H^+$   $Na^+$   $K^+$   $NH_4^+$   $Ca^{++}$   $Mg^{++}$ . Ces cations existent naturellement dans les sols. D'autres cations,  $Li^+$ ,  $Ba^{++}$ , peuvent être également fixés, mais n'existent que très rarement à l'état naturel. Ces divers éléments peuvent s'échanger entre eux, leur force de fixation est variable.

La capacité d'échange de bases correspond à la quantité totale de cations que le sol peut fixer; elle est exprimée en milli-équivalents pour 100g.

Le principe de la mesure consiste à saturer le sol par percolation ou contacts renouvelés, avec une solution d'un cation donné, et à doser ensuite la quantité du cation fixé.

La technique de saturation doit être standardisée, car la capacité d'échange est susceptible de varier avec le pH en milieu fortement acide ou fortement alcalin. Il n'est pas possible de présenter ici la théorie complète de la capacité d'échange, mais cette mesure reste assez conventionnelle et doit être opérée dans des conditions rigoureuses de pH, de concentration, et de mode opératoire.

#### 2.2.1 - MÉTHODE UTILISANT L'ION AMMONIUM $NH_4^+$

Pendant très longtemps, le cation le plus employé pour la mesure de capacité d'échange a été l'ammonium. La saturation est effectuée à l'aide d'une solution normale d'acétate d'ammonium à pH 7. La concentration N et le pH 7 sont deux conditions qu'il est indispensable de respecter.

L'excès d'acétate soluble est éliminé par un lavage à l'alcool, puis les ions  $NH_4^+$  fixés sur le complexe sont déplacés par une solution de KCL et dosés ensuite par distillation.

Le dosage par distillation est une manipulation lente, l'ion ammonium se fixe parfois difficilement sur certains sols et l'acétate d'ammonium peut entraîner des humates solubles, ce qui fausse la mesure. Enfin l'azote des humates peut être libéré à la distillation.

## 2.2.2 - MÉTHODE AU CALCIUM

OLLAT et COMBEAU (1960), ont montré que la méthode précédente présentait divers inconvénients.

D'autres études ultérieures ont montré que le lavage à l'alcool est souvent loin d'être parfait et l'ion acétique, en particulier, peut rester fixé sur certains sols riches en hydroxydes métalliques.

OLLAT a proposé de remplacer l'ammonium par le calcium, qui est un des ions dominants dans les sols, et dont la force de fixation est élevée.

Le principe consiste à saturer le sol par une solution de chlorure de calcium normal, tamponnée à  $\text{pH} = 7$ , puis par une solution plus diluée N/10. Le calcium fixé et l'excès de chlorure sont extraits par une solution de nitrate de potassium, sans lavage préalable. Il suffit dans cet extrait de doser le calcium total, puis le chlore, pour obtenir par différence  $\text{Ca} - \text{Cl}$ , la capacité d'échange de base du sol.

OLLAT et COMBEAU ont comparé cette méthode avec la méthode à l'ammonium pour une série de sols de Guinée et de République Centrafricaine. Des corrélations ont été établies entre T et les teneurs en argile et matière organique des sols. Dans les deux méthodes T est lié à la fois au taux de matière organique et au taux d'argile, mais les coefficients de corrélation sont meilleurs dans le cas de la méthode au calcium qu'avec la méthode à l'ammonium.

## 2.3 - Extraction

### 2.3.1 - MODE OPERATOIRE DÉTAILLÉ

#### Préparation des solutions

- On peut partir de 5-10 ou 20 g. de sol (tamis 2 mm),
- 5 g. pour une capacité d'échange de plus de 25 mé. pour 100 g de sol,
  - 10 g. entre 5 et 25 mé. pour 100 g. de sol,
  - 20 g. pour moins de 10 mé. pour 100 g. de sol,

Ces prises de terre permettent d'éviter les dilutions ultérieures des solutions; les essais ont montré que la précision des dosages devenait moins bonne au delà de 4 mé. par litre de Ca. Pour 10 g. de sol, cela correspond à 40 mé. pour 100 g. de  $\text{Ca}^{++}$  mais on peut avoir à retrancher jusqu'à 15 mé. pour 100 g. de  $\text{Cl}^-$ .

#### Technique de percolation sur filtre et entonnoir

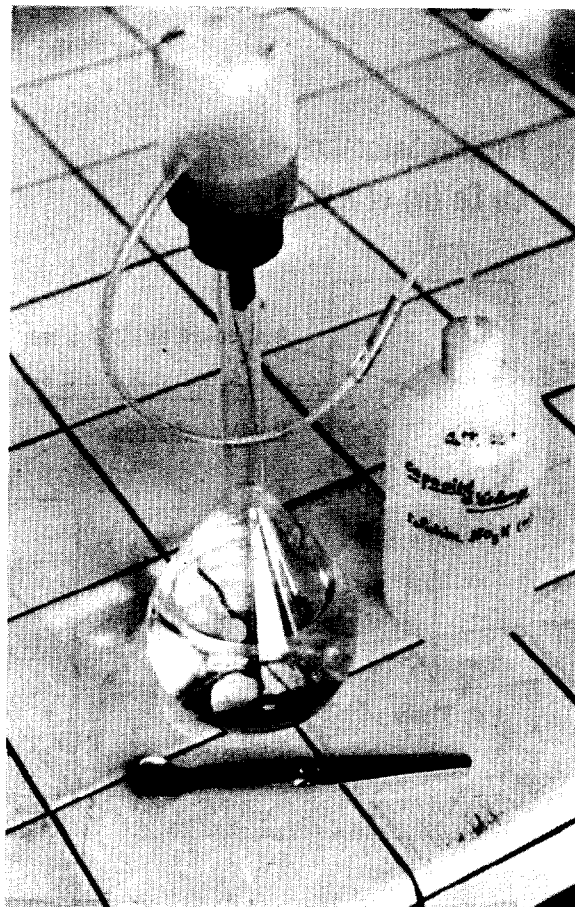
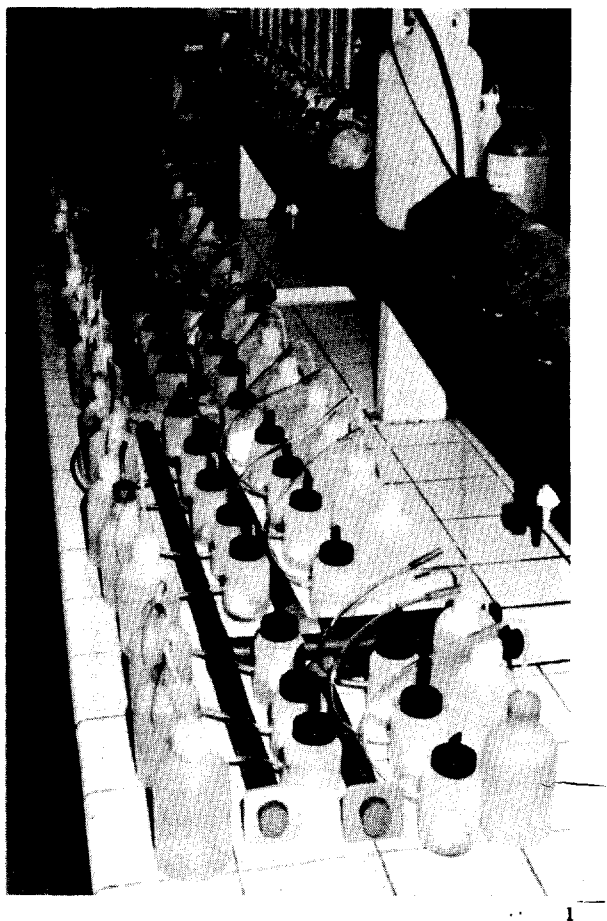
La terre est placée dans un béccher de 100 ml. 50 ml de  $\text{CaCl}_2 \text{ N}$  (1) sont rajoutés; la suspension est agitée et laissée en contact une nuit. La suspension du sol est transvasée sur filtre (entonnoir d = 95 mm; filtre bleu sans cendres 125). Puis  $\text{CaCl}_2 \text{ N}$  est percolé par fractions de 50 ml jusqu'à un volume total de 500 ml.  $\text{CaCl}_2 \text{ N}/10$  est ensuite percolé par fractions de 50 ml jusqu'à concurrence de 150 ml.

---

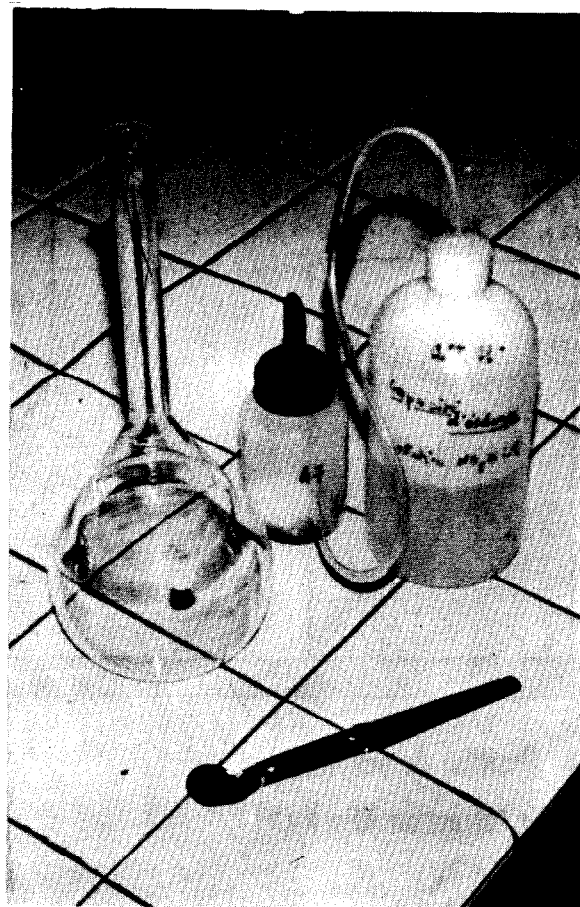
(1) - Solution d'extraction -  
80 litres de chlorure de calcium N  
+ 1 l 200 de triéthylamine  
+ 0 l 400 d'acide Nitrique concentré (ajuster  $\text{pH} = 7$ ).

TECHNIQUE DE PERCOLATION  
EN FLACONS PLASTIQUES.

(photos 1.2.3.)



2

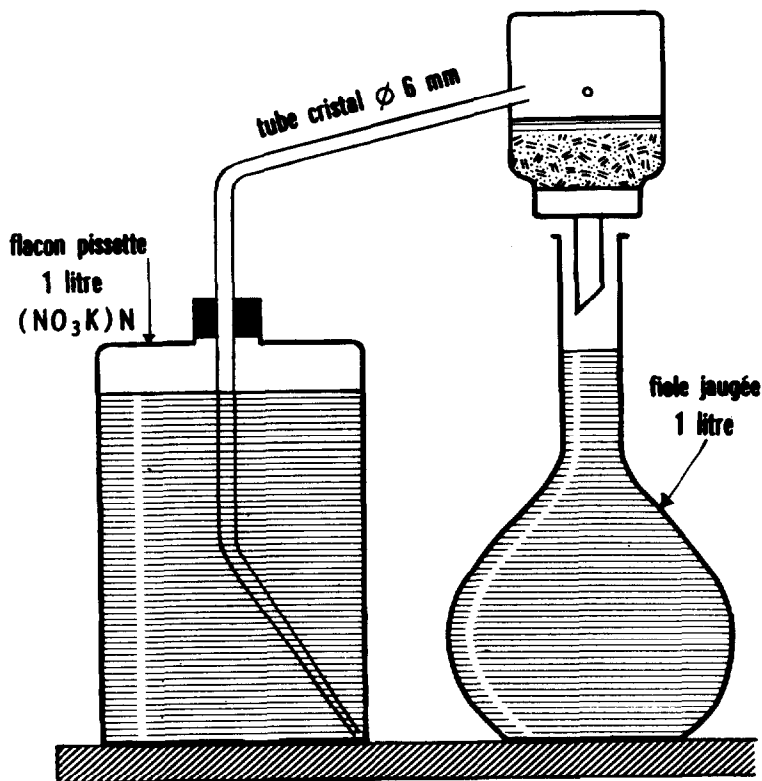
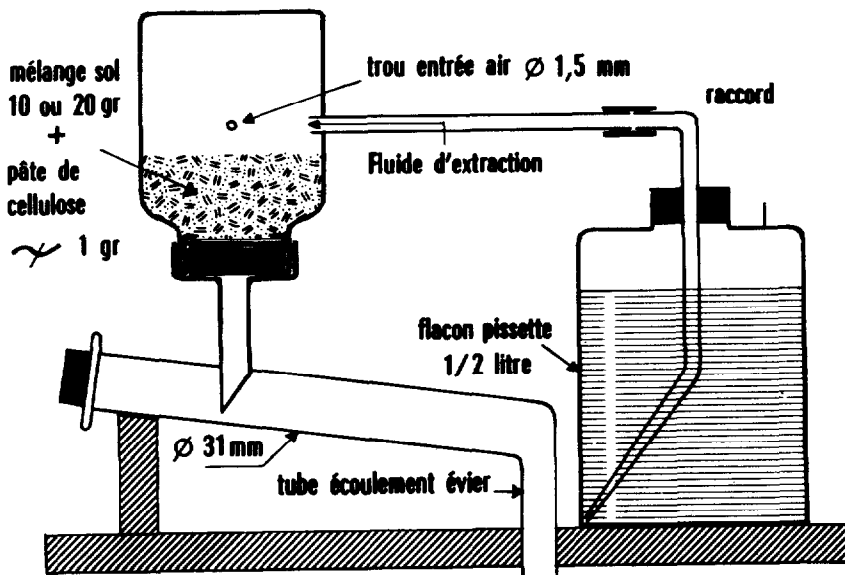


3

# Percolation en flacon plastique de 250 mml

## Système Regazzi

**Position Saturation**  
Cl<sub>2</sub> Ca (N) et N/50



**Position de désaturation**  
et extraction NO<sub>3</sub> K (N)

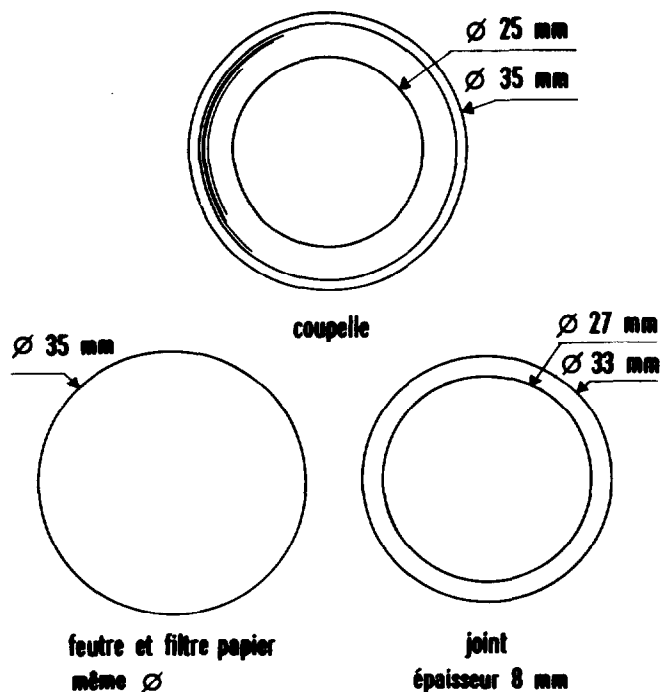
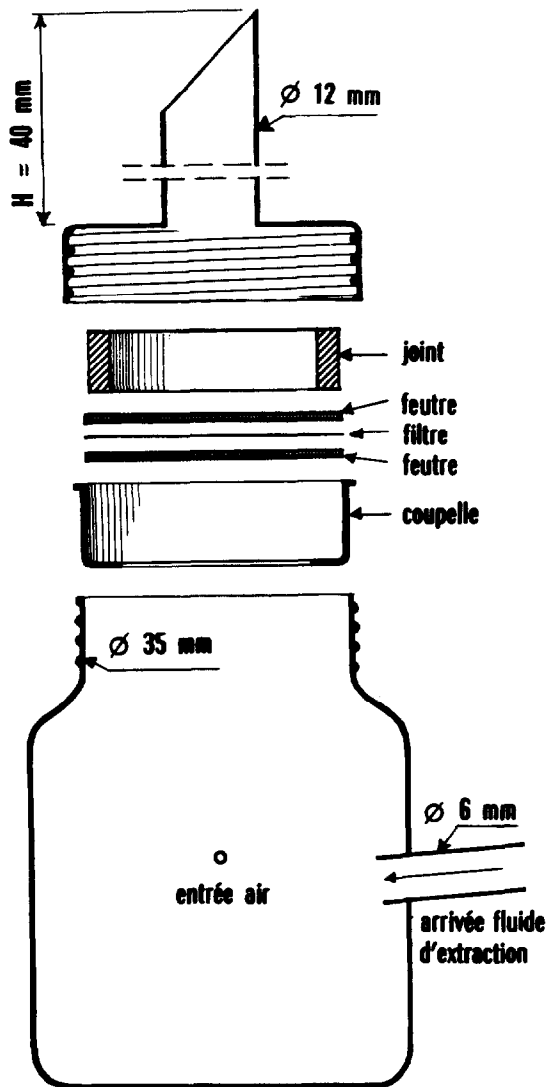


Fig. 4

Les percolats de chlorure de calcium sont jetés.

Les filtres sont retirés des entonnoirs avec la terre qu'ils contenaient et placés à nouveau en contact une nuit, dans les béchers de 100 ml, avec 50 ml de  $\text{NO}_3\text{K N}$ . La suspension est à nouveau versée sur filtre et lessivée par fractions de 50 ml par  $\text{NO}_3\text{KN}$  jusqu'à concurrence de 1 l dans une fiole jaugée.

C'est sur cette dernière solution que sont effectués les dosages de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Cl}^-$ .

Vitesse d'analyse

Les extractions sont effectuées par séries de 120 à la fois, les extractions au  $\text{CaCl}_2 \text{ N}$  et  $\text{N}/10$  doivent être effectuées en une journée.

Les extractions par  $\text{NO}_3\text{K}$  commencées le premier jour sont terminées le second jour.

#### Technique de percolation en flacon plastiques

Dans la technique sur filtre et entonnoir l'inconvénient est le changement de filtre en cours d'opération et la très grande lenteur de percolation : l'opérateur est sans arrêt occupé.

Un système a été imaginé par C. REGAZZI qui permet d'effectuer toutes les opérations d'agitation du sol avec les solutions suivies de filtration, en utilisant un flacon plastique de 250 ml dont le couvercle est percé d'un tube et muni à l'intérieur d'une rondelle de papier filtre placée entre deux rondelles de feutre, le tout serré contre l'ouverture du flacon par un joint circulaire.

Un orifice circulaire est percé à mi-hauteur dans la paroi du flacon et sert à l'arrivée des liquides par un tube plastique cristal relié à une pissette plastique, un autre petit trou permet l'évacuation de l'air. Le sol placé au fond du flacon est agité avec le liquide (qui ne doit pas dépasser la hauteur de l'orifice latéral) puis le flacon est retourné et mis en position de filtration (voir croquis joint).

Ce système permet d'alterner agitation et filtration, le chlorure de calcium normal, puis  $\text{N}/50$ , sont injectés avec des pissettes remplies préalablement, les filtrats sont jetés directement à l'évier par un système de tuyaux. Une pression d'air comprimé est exercée à l'intérieur du flacon pour essorer les liquides, puis le nitrate de potassium normal est injecté à l'aide d'une autre pissette, et le flacon est retourné directement sur la fiole jaugée de 1 000 ml. Pour faciliter la filtration, un peu de pâte de cellulose est mélangée avec le sol.

Ce système est propre, rapide, et nécessite beaucoup moins de travail de la part de l'opérateur. (fig. 4 et photos).

## **2.4 - Dosages du calcium et du chlore**

### **2.4.1 - DOSAGES CLASSIQUES**

**2.4.1.1 - Les dosages de calcium** ont d'abord été effectués par complexométrie manuelle (colorant calcéine), et les dosages de chlore par argentimétrie manuelle, méthode Charpentier-Volhard. Ces dosages sont peu rapides et présentent un certain degré d'imprécision, le virage des indicateurs colorés n'étant pas toujours net à l'oeil.

Dans un second temps, la précision des dosages a été grandement améliorée, en effectuant la complexométrie du calcium à l'aide d'une burette enregistreuse combinée à un colorimètre qui donne une courbe de variation de la densité optique du colorant (murexide) en fonction de la quantité de complexon; la fin du virage peut être appréciée au  $1/20^\circ$  de ml avec du complexon de N/50 à N/250.

**2.4.1.2 - Le dosage du chlore** a été réalisé par enregistrement graphique de la variation de potentiel d'une électrode d'argent, en fonction du nitrate d'argent versé.

Ces dosages réalisés par des appareils semi-automatiques (combitrateurs Metrohm) sont très précis, mais le gain de temps est peu important par rapport à la méthode manuelle; ils peuvent néanmoins servir de dosages de référence.

Enfin une technique plus rapide consiste à doser directement  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Cl}^-$  par l'auto-analyseur Technicon; c'est la description de ces dosages qui est donnée ci-dessous.

Remarque

Dans le cas où les sols contiennent une certaine quantité de carbonate de chaux ou de gypse ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ ), il est possible de retrouver une partie de ces composés dans l'extrait au nitrate de potassium, le dosage du calcium est alors affecté d'une erreur par excès.

Il convient alors dans l'extrait  $\text{NO}_3\text{K}$  de doser les ions  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  en plus des ions  $\text{Cl}^-$ , et de les retrancher du calcium total.

Dans le cas des sols calcaires ou gypseux, la méthode à l'ammonium est sans doute préférable. L'ion ammonium peut être également dosé par l'auto-analyseur.

## **2.4.2 - DOSAGES AUTO-ANALYSEUR**

### **2.4.2.1 - Dosage du calcium**

#### **2.4.2.1.1 - PRINCIPE**

La solution ne contient pratiquement que du calcium et du potassium en milieu nitrate normal. Les autres cations alcalins et alcalino-terreux, en particulier le magnésium, qui pourrait interférer sur le dosage du calcium, ont été éliminés lors du lessivage du  $\text{CaCl}_2$  (seuls les sols contenant de la dolomite ( $\text{CO}_3\text{Ca} - \text{CO}_3\text{Mg}$ ) pourraient fournir du Mg dans la solution de  $\text{NO}_3\text{K}$ ).

En revanche, il peut y avoir de petites quantités d'hydroxydes de fer et d'aluminium, et parfois un peu d'humates dans les sols très alcalins.

Le réactif utilisé est la crésolphtaléïne complexon en solution chlorhydrique. Il donne avec le calcium un complexe coloré bleu violet que l'on colorimètre à  $590\text{m}\mu$ . La coloration se produit en milieu alcalin  $\text{pH} = 10,5$ . Ce pH est obtenu à l'aide d'une solution de base tampon diéthylamine + acide chlorhydrique : cette solution possède un pouvoir complexant sur les métaux, mais on rajoute du cyanure de potassium pour masquer complètement  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Al}^{+++}$ .

#### **2.4.2.1.2 - MISES AU POINT PARTICULIÈRES POUR L'ANALYSE DU CALCIUM DES SOLS.**

Le problème principal consiste à pouvoir doser des quantités de calcium relativement importantes fixées sur les sols.

Avec une concentration en colorant de 0,5 g./litre, on est parvenu à doser jusqu'à 16 mé. par litre de Ca, soit une solution N/62,5.

En réalité, l'expérience a montré qu'au-delà de 4 mé. par litre, soit N/250, le dosage devient moins précis, car la courbe de titration tend vers un palier.

Cette très forte concentration de colorant à deux inconvénients : d'une part la solution est très colorée, même pour la concentration nulle en Ca (ligne de base), d'autre part l'augmentation de densité optique est très rapide même pour les faibles teneurs en Ca. Il est donc indispensable de pratiquer une dilution très forte des solutions avant de colorimétrer. Cette dilution peut se faire sur la prise d'échantillon, avant l'addition des réactifs, ou bien sur le liquide coloré après addition des réactifs.

Les deux procédés ont été comparés, c'est le second qui a donné les meilleurs résultats au point de vue de la qualité des enregistrements.

A une prise de 0,42 ml/m de solution de calcium, on rajoute environ 14 ml/m d'eau et de réactifs divers, ce qui fait une dilution de plus de 30 fois.

Cependant le très fort débit et la coloration intense de réactif, provoquent une ligne de base très irrégulière même avec un système de pompage aussi parfait que possible.

En repompant seulement le quart de ce débit, par un raccord débulleur en T qui en évacue les 3/4 vers l'évier, et en diluant encore deux fois avec de l'eau, on obtient un débit final de 8 ml/m, un mélange homogène grâce à un pompage régulier sur deux tubes égaux, et une dilution finale de plus de 60 fois qui permet d'obtenir une ligne de base assez régulière et pas trop colorée.

Cette ligne de base peut être réglée à 99 (% transmission), sur l'enregistreur, avec un cache n° 2, la concentration 0,1 mé. litre donne 97 (% transmission), la concentration 4 mé par litre, 38%, et la concentration 16 mé. litre, 13 %.

L'inconvénient est d'avoir une pompe très chargée par 10 tubes, dont certains de fort diamètre, et d'autres faibles. Avec deux ressorts supplémentaires à la base et une bonne répartition des tubes, l'enregistrement est très correct (il est indispensable de surveiller l'usure possible des cylindres de la pompe).

### 2.4.2.1.3 - COMPOSITIONS CHIMIQUE DES REACTIFS ET STANDARD

Crésolphtaléine complexone

0,5 g. dans 1 litre d'acide chlorhydrique (HCl) 0,25 N.

Solution de base tampon

Cyanure de potassium KCN 0,5 g.

Diéthylamine en ampoules : 150 ml,

compléter à 1 litre avec de l'eau, ajuster à pH 10,5 sous pH mètre avec acide chlorhydrique concentré.

Solution de rinçage, Nitrate potassium (KNO<sub>3</sub>) normal.

Solutions standard - Solution mère de chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>, dans NO<sub>3</sub>K.

Peser 100,09g. de carbonate de calcium (CO<sub>3</sub>Ca) pur, dissoudre dans q. s. d'acide chlorhydrique, ajuster à un litre avec du nitrate de potassium (NO<sub>3</sub>K N).

Solution de chlorure de calcium normal (CaCl<sub>2</sub> N);

2 milli-équivalents de Ca par millilitre.

Prélever les quantités suivantes, amener à sec et reprendre par 1 litre de NO<sub>3</sub>K normal.

Quantités prélevées :	Titre de la solution finale
8 ml de solution mère dans 1 litre de nitrate de potassium (NO <sub>3</sub> K) = N/62,5	16 mé/litre
4 ml " " " " " " " = N/125	8 mé/litre
2 ml " " " " " " " = N/250	4 mé/litre
1 ml " " " " " " " = N/500	2 mé/litre

A partir des solutions précédentes, faire les dilutions suivantes :

Prélèvement

50 ml de solution  $\frac{N}{125}$  compléter à 150 ml de  $\text{NO}_3\text{K} = \frac{N}{375}$  2,7 mé/litre

125 ml de solution  $\frac{N}{125}$  compléter à 1 litre de  $\text{NO}_3\text{K} = \frac{N}{1\ 000}$  1 mé/litre

250 ml de solution  $\frac{N}{500}$  compléter à 1 litre de  $\text{NO}_3\text{K} = \frac{N}{2\ 000}$  0,5 mé/litre

100 ml de solution  $\frac{N}{500}$  compléter à 1 litre de  $\text{NO}_3\text{K} = \frac{N}{5\ 000}$  0,2 mé/litre

50 ml de solution  $\frac{N}{500}$  compléter à 1 litre de  $\text{NO}_3\text{K} = \frac{N}{10\ 000}$  0,1 mé/litre

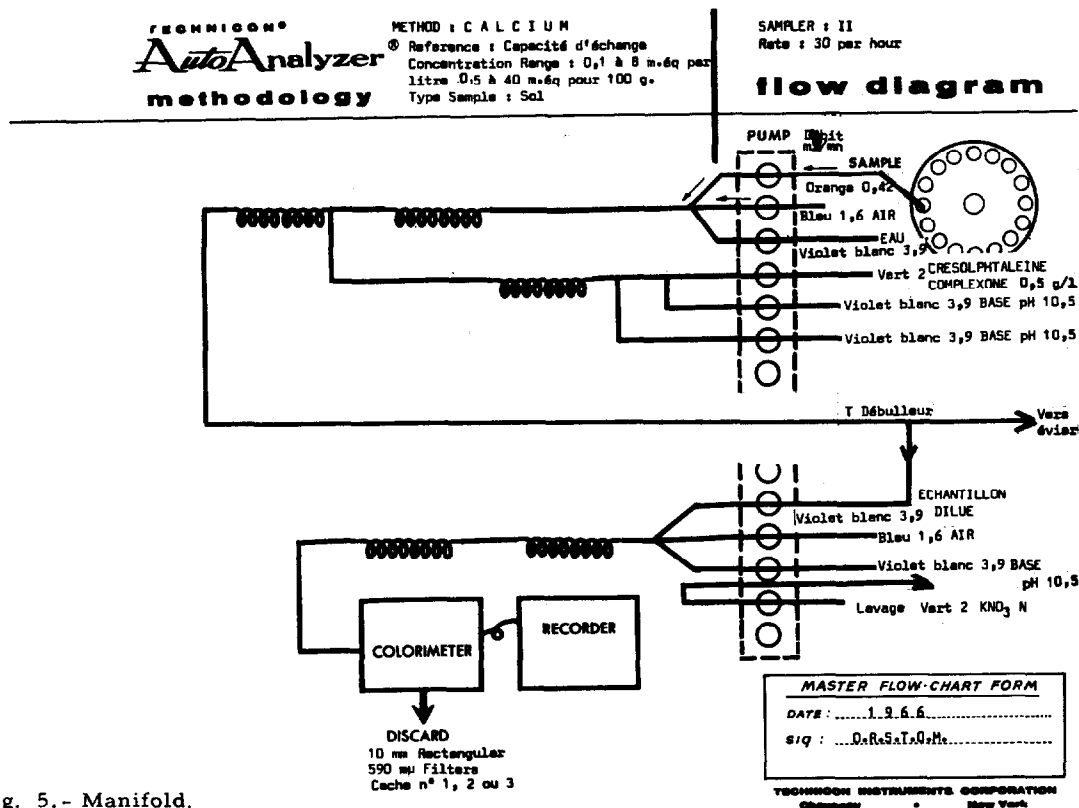


Fig. 5.- Manifold.

Le manifold est assez complexe puisqu'il comporte 2 systèmes de dilution. La vitesse est de 30 échantillons à l'heure, prélèvement 0,42 ml minute. Pas de bobine de délai; température ordinaire; colorimètre à 590m $\mu$ ; cuve rectangulaire de 10 mm.

## 2.4.2.2 - Dosage du chlore

### 2.4.2.2.1 - INTRODUCTION

La technique de dosage du chlore n'a présenté aucune difficulté particulière. C'est celle qui est préconisée par la Société Technicon, et pour laquelle une simple adaptation aux limites des concentrations en chlore dans les extraits de sol, a été réalisée.

### 2.4.2.2.2 - PRINCIPE

Une solution de thiocyanate mercurique en présence de chlore, donne un complexe de chlorure mercurique avec libération de thiocyanate qui en présence d'alun de Fer forme un complexe rouge orange de thiocyanate ferrique.

L'intensité de la coloration est fonction de la quantité de chlore à doser.



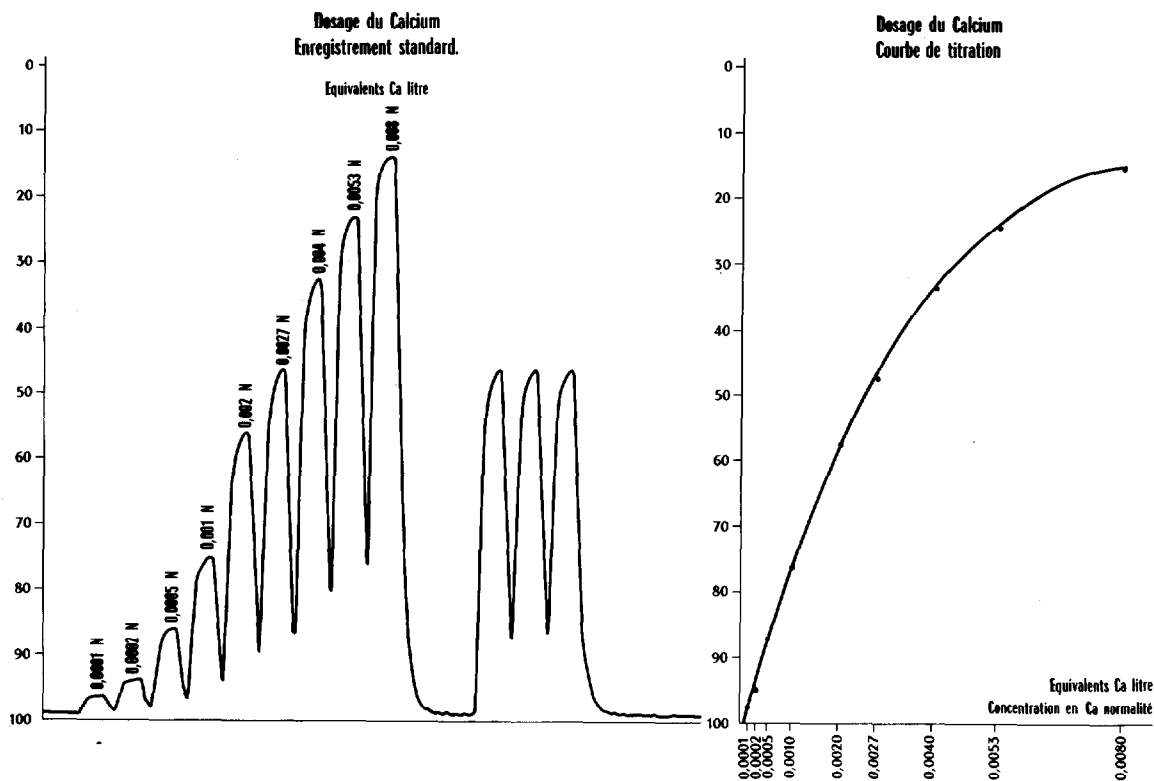


Fig. 6. - Enregistrement standard.

Fig. 7. - Courbe de titration.

La colorimétrie s'effectue à  $480\text{m}\mu$

Il n'existe pratiquement pas dans ces extraits d'autres éléments que le chlore pouvant donner des complexes comme le chlorure mercurique et amener des interférences.

### 2.4.2.2.3 - REACTIFS

- Alun ferrique :  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$

Dissoudre 60 g. dans 1 litre d'acide nitrique 6 N.

- Thiocyanate mercurique : Dissoudre 7 g. dans 2 litres d'eau.

#### Solutions étalons

##### Solution mère

Chlorure de potassium passé à l'étuve à  $110^\circ$   
pour 2 litres de solutions N/20 peser  $\frac{74,6}{20} \times 2$  grammes,

20

dissoudre dans 2 litres de nitrate de potassium N.

Quantité de solution mère dans des fioles de 500 ml :

Titre final		
ml	Normalité	mé/par litre Cl-
3	0,0003 N	0,3
7	0,0007 N	0,7
12	0,0012 N	1,2
20	0,0020 N	2
30	0,0030 N	3
45	0,0045 N	4,5
60	0,0060 N	6
80	0,0080 N	8
100	0,01 N	10

Pour une prise de 20 g. de sol, on dose généralement de 1,5 à 30 mé. de Cl<sup>-</sup> pour 100g. de sol.

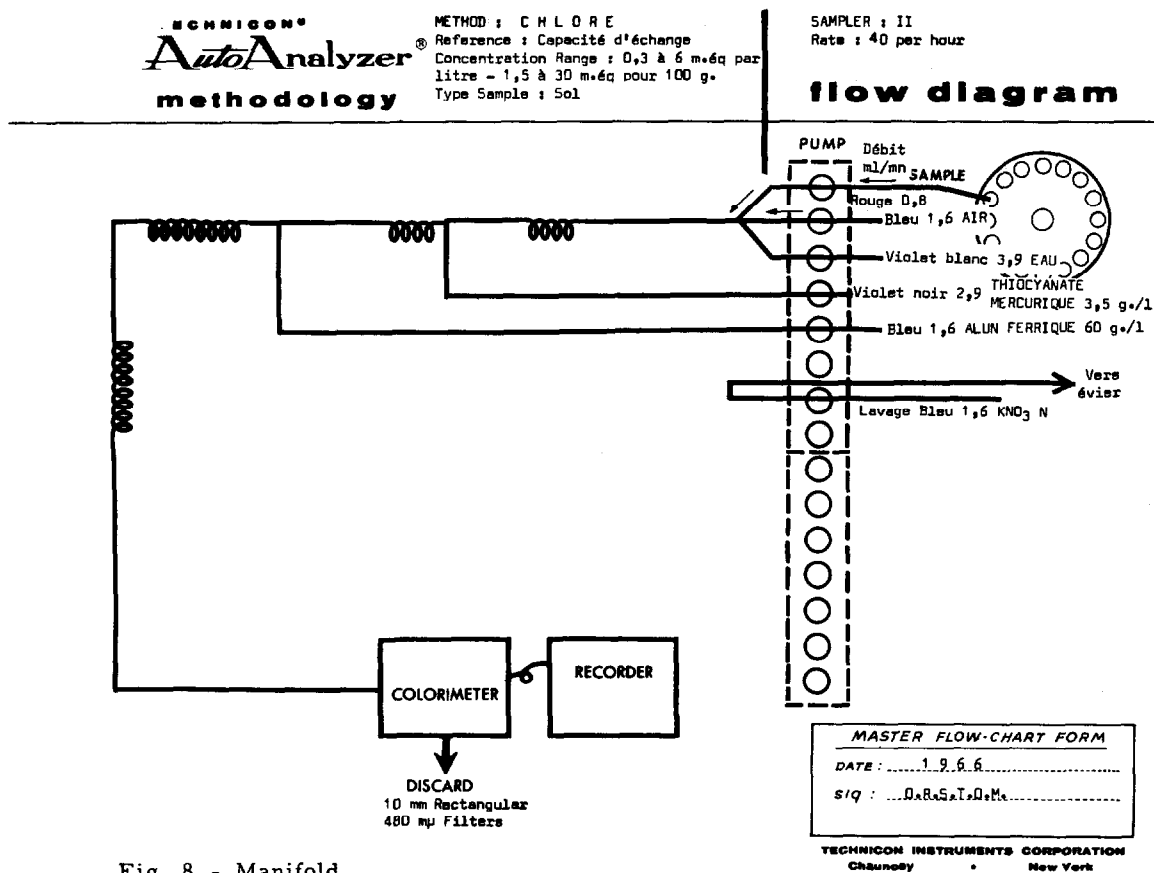


Fig. 8. - Manifold.

La vitesse de dosage est de 40 échantillons à l'heure; la prise est de 0,8 ml minute; pas de bobine de délai; température ordinaire; la colorimétrie s'opère à 480 mμ; cuve rectangulaire de 10 mm.

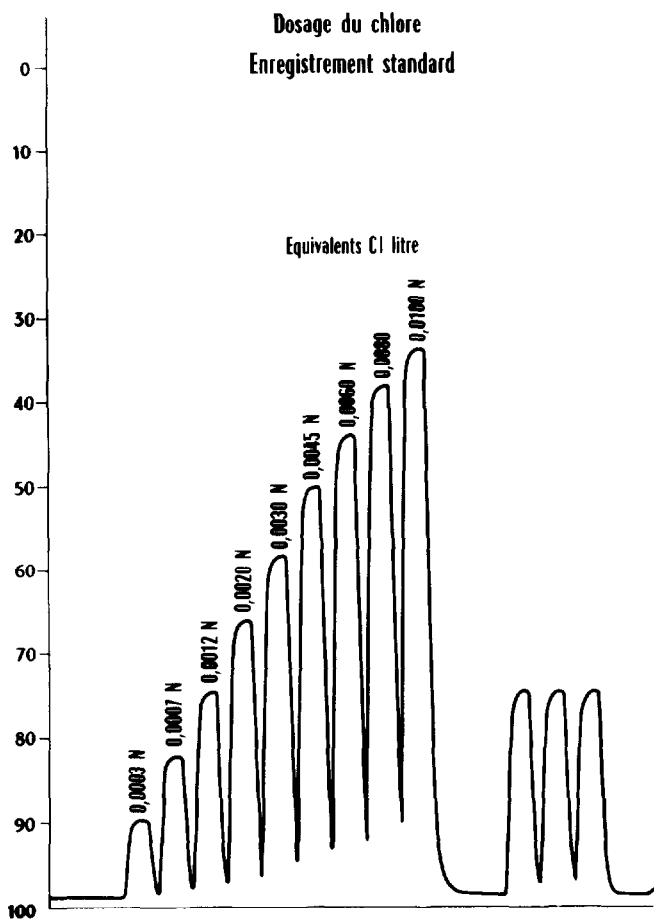


Fig. 9. - Enregistrement standard.

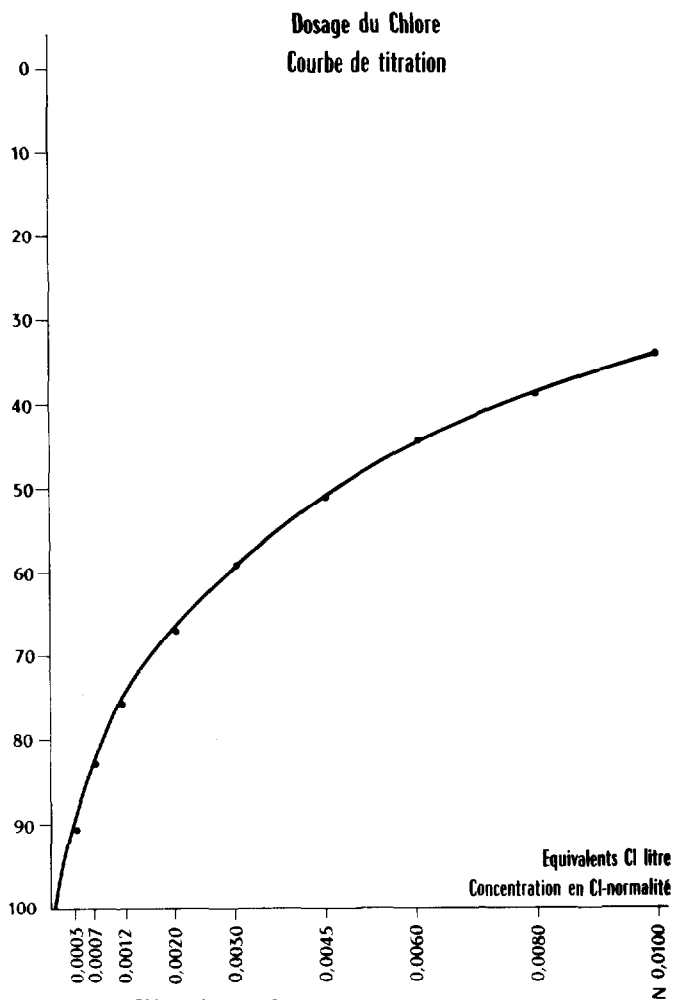


Fig. 10. - Courbe de titration.

## 2.5 - Résultats

Nous donnons un tableau de quelques résultats obtenus sur des sols de la région parisienne :

- un podzol de la région de Rambouillet
- un sol brun calcaire de Foucherolles,
- un sol brun lessivé de Plaisir Grignon (neutre)
- un sol brun lessivé de St Germain en Laye (acide)

Les extractions et les dosages ont été effectués sur des échantillons différents pour chaque horizon, et par des opérateurs différents.

La corrélation entre les résultats est bonne. L'auto-analyseur donne des chiffres très légèrement supérieurs, de 0,5 à 1 mé. en moyenne (cette différence est due vraisemblablement à la difficulté d'appréciation du virage de la calcéine dans la méthode manuelle)

CAPACITÉ TOTALE D'ECHANGE DE BASES

Comparaison des dosages manuels et des dosages à l'auto-analyseur pour calcium et chlore

Résultats en milli-équivalents pour 100 g. de sol.

Echantillon	Ca Autoanal.	Ca manuel	Cl Autoanal.	Cl manuel	T Autoanal.	T manuel.
Podzol		E D T A calcéine		Potential- métrie		
A 11 1	24	23.38	8.25	8.3	15.75	15.08
2	24.4	23.42	8	7.95	16.4	15.47
3	24	22.8	7.6	7.6	16.8	15.2
A 12 1	15.8	15.12	6.5	6.47	9.3	8.65
2	15.2	14.76	6	6.15	9.2	8.61
3	15.4	14.80	6.25	6.5	9.15	8.3
A 2 1	7.35	7.04	5	5.1	2.35	2.94
2	7.2	6.82	4.5	4.35	2.7	2.47
3	8.6	8.01	6.1	6.05	2.5	1.96
B 1 1	21.5	19.35	7.1	7.1	14.4	12.43
2	19.5	19.87	6.5	6.55	13	13.32
3	19.5	19.6	6.3	6.4	13.2	13.2
B 2 1	11.75	11.14	6.6	6.55	5.15	4.59
2	11.4	10.86	6.1	6.25	5.3	4.61
3	11.25	10.74	5.90	5.95	5.35	4.79
B c 1	7.9	7.5	5.90	6	2	1.5
2	7.8	7.44	5.75	6	2.11	1.44
3	7.4	7.07	5.45	5.5	1.95	1.57
Sol brun lessivé (acide)				Charpentier Volhard		
A 11 a	20	19.72	6.3	6.25	13.7	13.42
b	20.5	19.33	6.3	6	14.2	13.03
A 12 a	14.5	14.17	5.5	5	9	9.17
b	14.5	14.08	5.25	5	9.25	9.08
A 2 a	12.8	12.67	5.1	5.25	7.7	7.42
b	12.7	12.47	4.90	5.25	7.8	7.22
B 1 a	17.5	16.68	5.6	5.75	11.9	10.93
b	17.4	16.87	5.3	5.25	12.2	11.62
B 2 a	22.5	21.28	5.65	5.50	16.85	15.78
b	24	23.12	7.6	7.25	16.4	15.87

CAPACITE TOTALE D'ECHANGE DE BASES - (Suite)

Echantillon	Ca		Cl		T		
	Autoanal.	manuel	Autoanal.	manuel	Autoanal.	manuel	
B 3	a	22.4	21.3	5.80	5.75	16.6	15.55
	b	22.2	21.66	5.80	5.75	16.4	15.91
Sol brun calcaire							
A 1	1	33.5	31.55	7.55	7.75	25.95	23.80
	2	34	32.8	7.55	7.5	26.45	25.3
	3	33	31.6	7.1	7.25	25.9	24.35
B	1	35.6	33.93	10.5	10.5	25.1	23.4
	2	35	33.51	10	9.75	25	23.96
	3	37	34.68	11.1	10.5	26.9	24.18
Sol brun lessivé (neutre)							
A 1	1	19	18.28	5.75	6	13.25	12.28
	2	19	18.14	5.90	5.95	13.10	12.19
	3	18.3	17.19	5.50	5.25	12.9	11.84
A 2	1	17	16.19	5.50	5.95	11.5	10.29
	2	17.2	16.29	5.50	5.95	11.7	10.39
	3	17.2	16.15	6	6	11.2	10.15
B	1	20.5	19	7.7	7.5	12.8	11.5
	2	19.8	18.85	7.10	7.25	12.7	11.6
	3	19.8	18.90	7.5	7.5	12.3	11.4
B c	1	18.4	17.38	6.10	6.85	12.3	11.13
	2	18.8	17.38	6.10	6.25	12.17	11.13
	3	19.3	17.38	6.25	6.25	13.01	11.13

## Bibliographie

- OLLAT((C), COMBEAU (A.) - 1960 - Méthodes de détermination de la capacité d'échange et du pH d'un sol; relations entre le complexe absorbant et le pH.  
Sols Afr., Vol. V, n° 3, pp. 343-372.

## **3 - ANALYSE DU PHOSPHORE ASSIMILABLE DANS LES SOLS TROPICAUX**

### **3.1 - Introduction**

La détermination du phosphore "assimilable" dans les sols tropicaux reste un problème difficile du fait qu'une partie importante de l'acide phosphorique est énergiquement fixée par les oxydes de Fer et d'Aluminium qui sont abondants dans ces sols. Cette fixation est d'autant plus importante que le sol est plus acide et plus pauvre en matière organique.

Pour cette raison de nombreux réactifs utilisés en sols tempérés où la fraction dominante du phosphore est plus généralement liée à l'ion calcium, n'extraient que des quantités insuffisantes d'acide phosphorique dans les sols tropicaux et il est difficile de les utiliser valablement comme test de fertilité, même dans des sols où l'alimentation phosphatée des plantes est convenable. Pour donner un exemple, le réactif de Truog n'extraît que 12 à 15 ppm de phosphore ( $P_2O_5$ ) dans des sols ferrallitiques de République Centrafricaine considérés comme bien pourvus en phosphore pour la culture caféière (FORESTIER 1959-1960). Le réactif de Dyer (acide citrique à 2 %) donne de meilleurs résultats dans certains sols bien pourvus en phosphore, mais encore insuffisants dans la plupart des cas.

Il s'avère donc nécessaire de mettre au point un test chimique rapide permettant d'extraire des quantités appréciables d'acide phosphorique et dont les teneurs sont en relation avec des résultats culturaux concernant la richesse des sols en phosphore, l'alimentation des plantes et la réaction aux engrais phosphatés.

### **3.2 - Différentes méthodes de dosages du phosphore utilisable des sols**

#### **3.2.1 - PHOSPHORE TOTAL**

Pendant un certain nombre d'années, seul le test du phosphore total à l'acide nitrique concentré a donné des résultats satisfaisants pour les sols tropicaux, mais il est nécessaire d'interpréter les chiffres d'analyse, compte tenu de la teneur du sol en matière organique, et en particulier du rapport Azote total/Acide phosphorique total ( $N/P_2O_5$ ).

Il a été montré empiriquement que les sols peuvent être considérés comme bien pourvus en phosphore lorsque ce rapport est inférieur à 2 (B. DABIN 1956).

#### **3.2.2 - MÉTHODE DE CHANG ET JACKSON**

Bien que, statistiquement, l'interprétation des teneurs en phosphore total soit valable, il s'agit d'un test un peu grossier qui n'explique pas tous les cas particuliers, et qui n'est pas applicable aux sols calcaires, ou, d'une manière générale, à tous les sols riches en phosphate de calcium.

La méthode de fractionnement de CHANG et JACKSON a permis d'apporter certaines explications aux résultats précédents, et a montré que dans les sols tropicaux (ferrugineux tropicaux ou ferrallitiques), 1/3 environ du phosphore est sous forme organique, 1/3 sous forme de phosphate de fer dit d'inclusion, et 1/3 sous forme plus facilement extractible. Dans la fraction facilement extractible, la moitié de l'acide phosphorique est lié au fer et extraite par la soude diluée, l'autre moitié se partage entre l'extrait au fluorure d'ammonium ( $P_2O_5$  lié à l'aluminium) et l'extrait à l'acide sulfurique dilué ( $P_2O_5$  lié au calcium), les proportions relatives pouvant varier en fonction du pH.

Dans les sols ferrallitiques acides, le phosphore acido-soluble (lié au calcium) n'excède pas 10 à 20 ppm, ce qui explique la faible solubilité dans le réactif de Truog. En revanche, la fraction extraite au fluorure d'ammonium ( $P_{205} - Al$ ) peut être plus variable et dépasser parfois 100 ppm  $P_{205}$  ; en outre, elle paraît être en relation assez étroite avec la fertilité ; plusieurs publications B. DABIN (1963-1964), G. HANOTIAUX et G. MANIL (1963-1964), SERBANESCU (1964), L.A. ALBAN, S. VACHAROTOYAN, T.L. JACKSON (1964) ont confirmé l'importance de la fraction acide phosphorique extraite par le fluorure d'ammonium pour tester la richesse du sol en phosphore assimilable, alors que les autres fractions, surtout en sol acide, ne présentent pas de corrélation avec les résultats culturaux.

Cependant, lorsque le pH est plus élevé (supérieur à 6), la fraction acido-soluble liée au calcium, qui est beaucoup plus importante, et une partie de la fraction alcalino-soluble (liée au fer), interviennent dans l'alimentation des plantes et peuvent être extraites par les réactifs habituels du phosphore assimilable (méthodes TRUOG - DYER - JORET, HEBERT, etc).

HANOTIAUX a montré dans des essais de longue durée que toutes les fractions de l'acide phosphorique séparées par les réactifs de CHANG et JACKSON pouvaient prendre une part plus ou moins importante dans l'alimentation des plantes, d'où la nécessité d'un réactif permettant d'extraire ces différentes fractions ou au moins une partie relativement déplaçable de ces fractions.

### 3.2.3 - MÉTHODE OLSEN ET OLSEN MODIFIÉE

T.L. JACKSON, S. VACHAROTOYAN, L.A. ALBAN, R. PETERSON (1964), par des essais en pots et aux champs sur des sols bruns rouges ferrallitiques, ont montré l'importance de la fraction extraite au fluorure d'ammonium, et ont comparé plusieurs méthodes d'extraction du phosphore assimilable : méthode OLSEN, méthode de BRAY et enfin méthode OLSEN modifiée, en rajoutant du fluorure d'ammonium ( $FNH_4$ ) au réactif Olsen : bicarbonate de soude ( $CO_3NaH$ ) 0,5 N à pH 8,5. Ces méthodes donnent des corrélations satisfaisantes avec les résultats culturaux et assez voisines les unes des autres.

La méthode Olsen modifiée n° 3, au fluorure d'ammonium + bicarbonate de soude ( $FNH_4$  0,5 N +  $CO_3NaH$  0,5 N - pH 8,5) sur des sols artificiellement enrichis en acide phosphorique, permet de récupérer 65 % du phosphore ajouté, alors que la méthode Olsen simple n'en extrait que 20 % et la méthode Truog 10 % ; en outre, elle a l'avantage de conserver la même concentration en  $FNH_4$  (0,5 N) que la méthode de Chang et Jackson.

En raison des très faibles quantités de phosphore extraites dans les sols africains par les réactifs habituels, il s'est avéré que le réactif possédant le plus fort pouvoir de dissolution et contenant du fluorure d'ammonium ( $FNH_4$ ), c'est-à-dire Olsen n° 3, pouvait constituer le test le plus représentatif pour juger les différences de teneurs en phosphore utilisable dans ces sols. Un certain nombre d'essais effectués sur des sols tropicaux ont montré l'intérêt de cette méthode, aussi bien aux pH acides qu'aux pH neutres ou dans des sols calcaires.

#### 3.2.3.1 - Principe de la méthode

Le sol est agité à froid dans une solution mixte de fluorure d'ammonium + bicarbonate de soude ( $FNH_4$  0,5 N +  $CO_3NaH$  0,5 N pH 8,5). Par rapport à la méthode originale, les modifications suivantes ont été apportées :

- rapport  $\frac{\text{sol}}{\text{solution}} = \frac{1}{50}$  au lieu de  $\frac{1}{20}$

- agitation une heure au lieu de 30 minutes.

La solution d'extraction est centrifugée et une aliquote prélevée.

Cette solution, plus ou moins fortement colorée par l'humus, est purifiée par acidification à l'acide sulfurique concentré, l'humus est précipité et séparé par filtration.

La technique de dosage est celle préconisée par DUVAL, c'est-à-dire formation du complexe phospho-molybdique et réduction par un excès d'acide ascorbique à chaud; il se développe une coloration bleue qui est colorimétrée, soit manuellement soit à l'autoanalyseur.

### 3.2.3.2 - Mode opératoire détaillé

#### Réactifs

Réactif d'extraction

Bicarbonate de sodium 0,5 N }  
Fluorure d'ammonium 0,5 N } pH 8,5

Bicarbonate de sodium  $\text{CO}_3\text{NaH}$  : PM 84,02 - Pas d'eau de cristallisation - Perd  $\text{CO}_2$  à 270°C

: 0,5 N = 42,01 g./l.

- Sécher une nuit à l'étuve (à basse température, sinon il y a risque de décomposition).
- Peser 42,01 g. de sel sec pour un litre de solution.
- Les introduire dans un bécher jaugé et dissoudre dans 900-950 ml d'eau distillée.

Fluorure d'ammonium  $\text{FNH}_4$  : PM 37,04. Sel plus ou moins déliquescent, mais ne pouvant être séché à l'étuve, car il se sublime.

: 0,5 N = 37,04/2 = 18,52 g./l.

- Peser 18,52 g. Les ajouter à la solution contenant déjà  $\text{CO}_3\text{NaH}$ .
- Porter le mélange sous pH mètre réglé à 8,5 au moyen d'un tampon de valeur la plus voisine possible.
- Ajuster le pH du mélange à pH 8,5 par addition de  $\text{NaOH} \# 2$  N ou par insufflation de gaz carbonique (environ 62 ml de soude pour un litre).
- Ajuster le volume à un litre.

Note = Solution à utiliser de préférence immédiatement après préparation. Ne pas stocker plus d'un mois, et alors toujours en flacon plastique, avec nouveau contrôle du pH au moment de l'emploi.

#### Extraction et purification de l'extrait

##### 1) Extraction

- Opérer sur 1 g. de sol broyé à 0,5 mm environ dans un mortier de porcelaine

Note = Etant donnée la "petitesse" de la prise, il y aura lieu, lors de la pesée :

- 1 - de bien homogénéiser le contenu de la boîte d'échantillon,
- 2 - de partir de 10 g. environ et de prélever en effectuant de nombreuses petites prises dans l'ensemble de l'échantillon ; broyer ces 10 g. avant la pesée de 1 g.



- Introduire la prise dans un tube de centrifugeuse en nylon de 100 ml.
- Ajouter (jaugeur HERON ou pipette 1 trait) 50 ml de réactif d'extraction (mélange bicarbonate + fluorure d'ammonium  $\text{CO}_3\text{NaH}$  et  $\text{FNH}_4$  à pH 8,5, 0,5 N pour chaque sol).
- Boucher (bouchon caoutchouc).
- Agiter une heure sur agitateur va et vient.
- Déboucher (ne pas rincer le bouchon)
- Centrifuger énergiquement - 5 minutes à 4 500 tours/minute.
- Poser les tubes de centrifugeuse, sans les perturber, sur des petits valets ou dans des béchers.
- Prélever, avec une pipette de précision préalablement rincée avec du liquide centrifugé, 20 ml de l'extrait.
- Introduire la prise dans un tube de centrifugeuse en nylon de 50 ml (bien sec à l'origine).

## 2) Purification de l'extrait - Ajustage de l'acidité

- Ajouter 23 gouttes d'acide sulfurique ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) pur à l'aliquote (pH final\*2).
- Opérer goutte à goutte en agitant à la main; laisser bien dégager le  $\text{CO}_2$ .
- Poser le tube sur un support, et laisser flocculer la matière organique pendant une nuit au moins.
- Après une nuit de repos, filtrer sur un petit filtre plat ( $\varnothing = 90$  mm) sans cendres, lent (paquet bleu), posé sec dans l'entonnoir.
- Recueillir le filtrat dans une petite fiole en polyéthylène bien sèche.
- Ne pas laver le filtre.
- Boucher et stocker en attendant d'avoir une série suffisante pour passer en colorimétrie manuelle ou à l'auto-analyseur Technicon.

(En ce qui concerne le dosage auto-analyseur, utiliser le "manifold" prévu pour les formes du phosphore (CHANG et JACKSON), Pour la colorimétrie manuelle, voir ci-dessous).

## Préparation de la gamme

Réactif de "fond" : identique au réactif d'extraction.

Solution étalon de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , à 50 gamma  $\text{P}_2\text{O}_5$  /ml

Sel étalon - $\text{P}_0_4\text{H}_2\text{K}$	P.M.	= 136,09	- tF° : 252,6° C sans décomposition
(Phosphate monopotassique)	P	= 30,98	
	$\text{P}_2\text{O}_5$	= 141,96	$\text{P}_2\text{O}_5/2 = \frac{141,96}{2} = 70,98$

- Sécher  $\text{P}_0_4\text{H}_2\text{K}$  une nuit à l'étuve 105° C.
- Refroidir en dessiccateur.

Solution mère à 5 000 gamma  $\text{P}_2\text{O}_5$ /ml (ou 5 mg/ml ou 5g./litre).

$$\frac{136,09 \times 5}{70,98} = 9,5865 \text{ g. de } \text{P}_0_4\text{H}_2\text{K/litre.}$$

- Peser les 9,5865 g. de phosphate monopotassique ( $P_0_4H_2K$ ) sec et les introduire dans une fiole jaugée de un litre.
- Dissoudre avec 800 ml d'eau distillée (retournements - brassage).
- Ajuster à un litre, Bien mélanger (au moins 10 retournements).

Solution étalon proprement dite (50 gamma  $P_2O_5$ /ml).

- Avec une pipette de précision de 10 ml préalablement rincée avec la solution mère, prélever 10 ml de cette solution mère.
- Les introduire dans une fiole jaugée bien propre de un litre (rincée avec de l'acide nitrique ( $NO_3H$ ) concentré, puis plusieurs fois à l'eau distillée).
- Ajuster à un litre avec de l'eau distillée.
- Bien mélanger (au moins 20 retournements).

## Distribution de la solution étalon

(Préparation et stockage de la gamme)

- Au moyen d'une burette de précision (50 ml); distribuer dans des béchers de 100 ml FB bien propres et numérotés de I à X, les quantités de solution étalon indiquées au tableau ligne 4, (Remplir et réajuster au zéro chaque fois).
- Amener les béchers à sec sur plaque chauffante, sans aller au-delà de l'à sec.
- Laisser refroidir
- Redissoudre le contenu de chaque bécher au moyen de réactif de "fond" (4 ou 5 portions) en décantant dans une fiole jaugée de 200 ml, de numéro identique à celui du bécher (utiliser un agitateur pour guider la décantation) - Veiller à ce que la première portion de réactif de fond dissolve entièrement les sels amenés à sec dans le bécher, les autres portions ne constituent que des rinçages).
- Amener au trait de jauge.
- Agiter et retourner énergiquement plusieurs fois de suite.
- Transvaser en fiole polyéthylène propre et sèche immédiatement (l'acide fluorhydrique FH libre en solution risquerait d'attaquer le verre).

(Donc opérer fiole par fiole en allant le plus vite possible).

- Une fois versés dans les fioles en polyéthylène, les 200 ml de solution étalon sont acidifiés dans les mêmes conditions que les échantillons, en rajoutant 230 gouttes exactement d'acide sulfurique ( $SO_4H_2$ ) pur (le pH final étant voisin de 2).

La solution est vigoureusement agitée pour dégager tout le gaz carbonique ( $CO_2$ ) dissous. (on peut acidifier par fractions de 20 ml, en même temps que les extraits de sol).

GAMME  $P_2O_5$  OLSEN modifiée n° 3 ;

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$P_2O_5$ en PPM du sol = (ou gamma/Ig. sol ou dans les 50 ml d'extrait	0	20	50	90	140	200	270	340	420	500
$P_2O_5$ = gamma/ml de solution de gamme	0	0,40	1,00	1,80	2,80	4,00	5,40	6,80	8,40	10,00

GAMME P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> OLSEN modifiée n° 3 (suite)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = gamma pour 200 ml d'étalon	0	80	200	360	560	800	1.080	1.360	1.680	2.000
ml de P <sub>0</sub> <sub>4</sub> H <sub>2</sub> K à 50 gamma de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ml -pour 200 ml -	0	1,60	4,00	7,20	11,00	16,00	21,60	27,20	33,60	40,00

Acidifier chaque flacon de 200 ml par 230 gouttes de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> pur (ou par fractions de 20 ml). pH final \* 2. laisser reposer 3 ou 4 jours.

## Méthode de dosage colorimétrique manuelle

### Réactifs

#### Mélange sulfomolybdique

- 25 g. de molybdate d'ammonium
- 280 ml d'acide sulfurique pur (pour toxicologie), pour 2 litres d'eau
- Dissoudre : 25 g. de molybdate dans 100 ml d'eau.
- 280 ml d'acide sulfurique dans 300 ml d'eau
- Refroidir
- Verser le molybdate dans l'acide
- Compléter à 2 litres.

#### Acide borique 0,8 M

- 50 g. d'acide borique dissout dans l'eau
- en chauffant, amener à 1 litre.

#### Acide ascorbique

- 10 g. par litre.

#### Opérer dans des tubes à essai de 20 ml en pyrex

Suivant la richesse du sol en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- Prélever 2 à 4 ml de solution
- Ajouter : 5 ml d'acide borique
- 1 ml de mélange sulfomolybdique
- Compléter à 13 ml avec l'acide ascorbique
- Chauffer pendant 10 mn au bain marie à 80°
- Boucher les tubes, laisser refroidir.

Opérer dans les mêmes conditions avec la gamme étalon. 4 ml de chacune des solutions étalon permettent de doser 0,16 à 40% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la prise (calculer ensuite pour 50 ml correspondant à 1 g. de sol) - Colorimétrer à 660 m.

## Méthode autoanalyseur Technicon

Les solutions d'extraction après acidification et filtration sont placées dans les godets du distributeur. Le dosage est le même que celui décrit par la méthode de CHANG et JACKSON (Cahiers O.R.S.T.O.M. Pédologie, 1965, III, n° 4 - Application des dosages automatiques à l'analyse des sols, page 360 - 365).

Le montage et les réactifs sont ceux utilisés pour l'extrait fluorure d'ammonium.  
 Acide borique 0,8  $\mu$   
 Mélange sulfomolybdique, solution A diluée 1/2  
 Acide ascorbique 10 g. litre.

La vitesse d'analyse est de 40 à l'heure.

La solution passe dans le bain-marie à 85° et la colorimétrie est effectuée à 660 m, cuve rectangulaire de 10 mm.

## Enregistrement standard

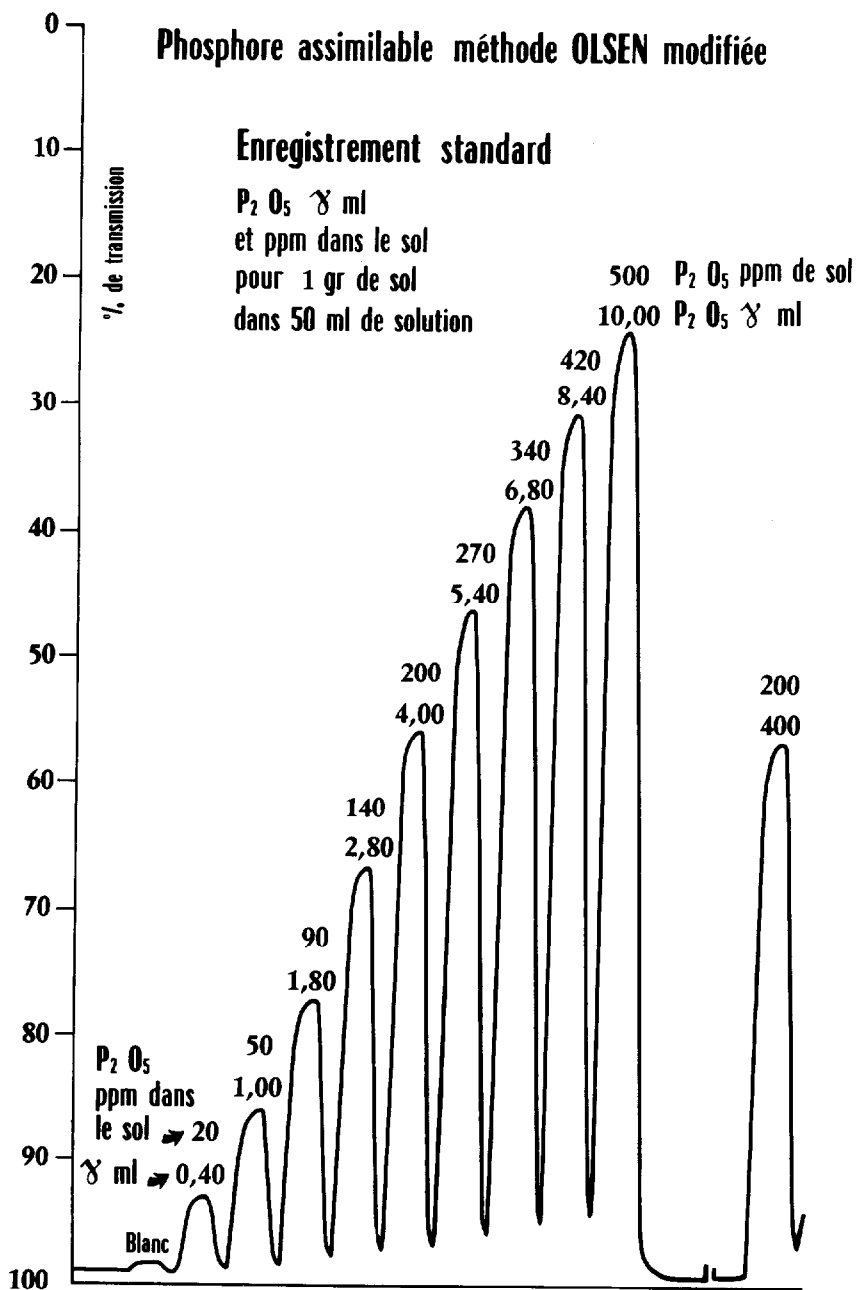


Fig. 11. -

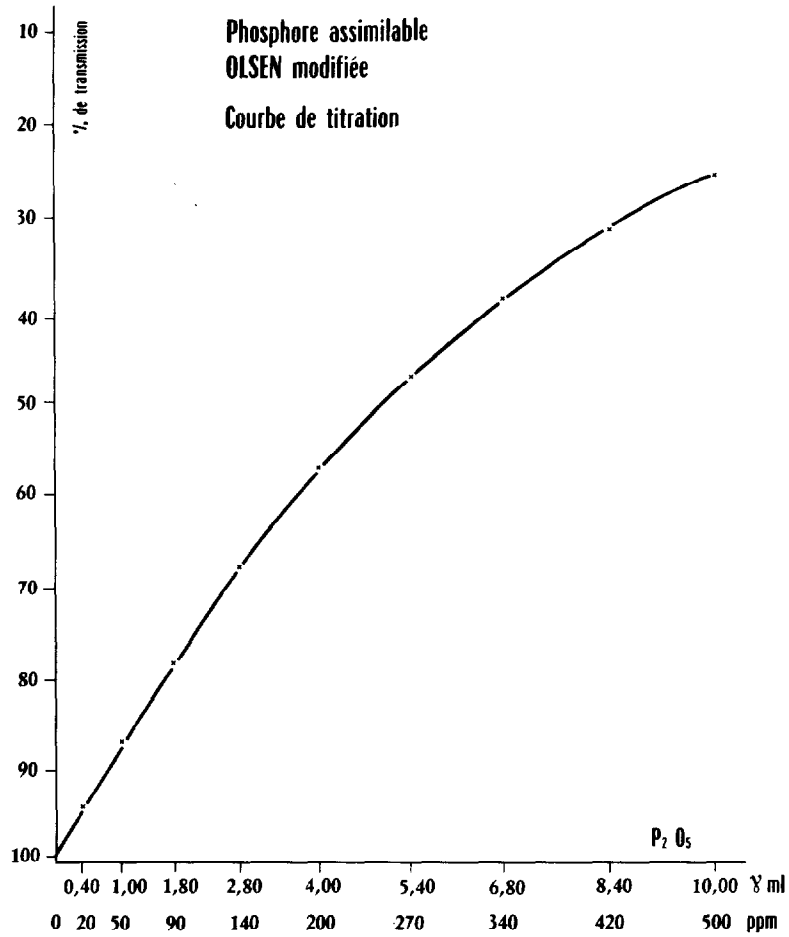
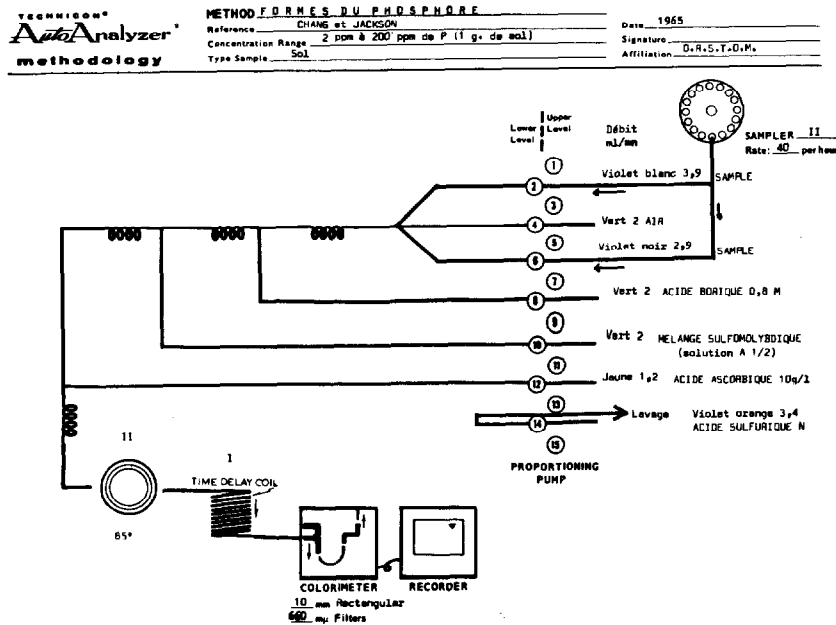


Fig. 12. - Courbe de titration



### 3.3 - Conclusion

La méthode Olsen modifiée, adaptée aux besoins de l'autoanalyseur, et pouvant être utilisée manuellement, est une technique simple, rapide, donnant des résultats comparatifs sur la richesse des sols en phosphore assimilable, particulièrement dans les sols tropicaux de type ferrugineux et ferrallitiques. Les sols calcaires peuvent être également analysés par cette méthode.

### Bibliographie

- ALBAN (L.A.), VACHAROTAYAN (S.), JACKSON (T.L.) - 1964 - Phosphorus availability in reddish brown lateritic soils. I. Laboratory studies. Agron. J., vol. 56, n° 6, pp. 555-558.
- BOUYER (S.) - 1958 - Corrélations entre les résultats culturaux et les teneurs en phosphore dans le sol, dans le cas des sols ferrugineux tropicaux du Sénégal. Ass. int. Sci. Sol. Comm. II et IV. 1958. Hamburg, vol. II, pp. 244-249.
- DABIN (B.), LENEUF (N.) - 1960 - Les sols de bananeraies de la Côte-d'Ivoire. Fruits, vol. 15, n° 1, pp. 3 - 27; vol. 15, n° 2, pp. 77 - 88 et vol. 15, n° 3, pp. 117-127.
- DABIN (B.) - 1963 - Appréciation des besoins en phosphore dans les sols tropicaux. Les formes du phosphore dans les sols de Côte-d'Ivoire. Fractionnement des différentes formes du phosphore du sol. Cah. ORSTOM. sér. Pédol., n° 3, pp. 27 - 42.
- DABIN (B.) - 1964 - Etudes des formes du phosphore dans quelques sols des Antilles. Action sur l'alimentation phosphatée de la canne à sucre. Cah. ORSTOM. sér. Pédol., vol. II, fasc. 2, pp. 5 - 12.
- DABIN (B.) - 1956 - Considération sur l'interprétation agronomique des analyses de sol en pays tropicaux. Cas particulier de l'azote et du phosphore. Congr. int. Sci. Sol. 6. 1956. Paris, vol. D, pp. 403-409.
- FORESTIER (J.) - 1959-1960 - Fertilité des sols des caféières en République Centrafricaine. Agron. trop., vol. XIV, n° 3, pp. 306 - 348 et vol. XV, n° 1, pp. 9 - 37.
- HANOTIAUX (G.) - 1964 - Etudes sur la dynamique du phosphore et du potassium dans le sol 5ème partie. Fractionnement du phosphore et du potassium du sol. Conclusions générales. Pédologie, Gand, XIV, 2 pp. 160 - 178.
- JACKSON (T.L.), VACHAROTAYAN (S.), ALBAN (L.A.), PETERSON (R.) - 1964 - Phosphorus availability in reddish brown lateritic soils. II. Relationships between field, greenhouse and soil analyses. Agron. J., 56, n° 6, pp. 558 - 560.
- MOULINIER (H.) - 1962 - Contribution à l'étude agronomique des sols de Basse Côte d'Ivoire. Institut Français du Café et du Cacao. Bull. n° 3, 70 p.
- SERBANESCU (I.), PINCU (I.), BLANARU (V.) - 1964 - Various forms of phosphates and their fixation in Rumanian soils. Int. Congr. Soil Sci. 8. 1964 Bucarest, Abstr., vol. II, pp. 61-62.