

APPRECIATION DES BESOINS EN PHOSPHORE DANS LES SOLS TROPICAUX

Les formes du phosphore dans les sols de Côte d'Ivoire

B. DABIN

Chef du Laboratoire de Pédologie appliquée — CST Bondy.

En ce qui concerne l'utilisation des analyses de sol pour la détermination de la fertilité et du besoin en engrais, les résultats de dosage du phosphore restent encore actuellement parmi les plus difficiles à interpréter, surtout dans les sols tropicaux.

Dans la plupart des sols ferrallitiques ou ferrugineux dont le pH est inférieur à 6, les résultats donnés par la méthode de Truog (la plus couramment utilisée) sont généralement très faibles et souvent inférieurs à 20 p.p.m. de P_2O_5 , même dans des sols ne réagissant pas aux engrais phosphatés, comme c'est le cas par exemple pour les sols ferrallitiques très lessivés sur sables tertiaires de basse Côte d'Ivoire.

Dans un certain nombre de laboratoires travaillant dans les pays africains d'expression française, on a pu mettre en évidence une relation entre la teneur en phosphore total du sol (méthode à l'acide nitrique concentré à chaud) et les besoins en engrais phosphatés de diverses cultures : arachide (Bouyer, Prévôt et Ollagnier) — riz et coton (Dabin) — café, cacao (Moulinier). L'importance du rapport N total/ P_2O_5 total signalé par B. Dabin a été confirmé par H. Moulinier.

Cette méthode utilisant le phosphore total (nitrique) et le rapport N total/ P_2O_5 total rend service lorsqu'il s'agit de comparer des sols de type pédologique voisin mais de richesse en phosphore assez variable.

Cependant la teneur en phosphore total ne donne pas de différences assez sensibles pour comparer plusieurs parcelles d'un même essai. Enfin certains sols particuliers peuvent avoir des réserves très importantes de phosphore insoluble, ce qui fausse totalement l'interprétation.

Il existe des méthodes de dosages du phosphore "assimilable" qui donnent des résultats satisfaisants dans les sols tropicaux acides, c'est le cas en particulier, de la méthode de "Saunders" qui utilise comme réactif d'extraction la soude décimale. Mais la soude extrait principalement les phosphates de fer et d'alumine, et très peu les phosphates de chaux.

En collaboration avec S. Bouyer, nous avons pensé qu'une méthode utilisant successivement des réactifs basiques et des réactifs acides, et permettant de doser les réserves en phosphore plus ou moins rétrogradées, réunirait les conditions des autres méthodes, permettrait une application à des sols très divers et faciliterait l'interprétation des résultats.

La méthode qui semble le mieux répondre à ces diverses exigences est celle de Chang et Jackson, qui permet de doser la totalité de différentes formes du phosphore, en particulier les phosphates fraîchement précipités (phosphate d'alumine, extraction par FNH_4 à pH 7, phosphate de fer, extraction par la soude N/10, phosphate de chaux, extraction par SO_4H_2 dilué).

Cette méthode permet, enfin, après réduction au dithionite de doser le phosphate de fer d'inclusion, ainsi que le phosphate d'alumine rétrogradé. Le phosphore organique est dosé séparément après attaque à l'eau oxygénée (Méthode de Bray et Kurtz).

RESULTATS OBTENUS

Dans le tableau 1 nous donnons l'analyse de plusieurs types de sol de Côte d'Ivoire, d'une part des sols vierges, d'autre part, des sols dégradés par la culture ou l'érosion, ou régénérés par des plantes de couverture.

1. SOLS FERRALLITIQUES TRES LESSIVES DE BASSE COTE D'IVOIRE SUR SABLES TERTIAIRES

A Adiopodoumé, ces sols sont sableux et fortement acides (pH 4,5) ; par contre, ils ne sont généralement pas carencés en phosphore.

Cependant on peut noter une carence passagère après défrichement de forêt (Y. Berlier) ; d'autre part, ils peuvent être appauvris en P_2O_5 par une culture prolongée ou l'érosion.

Les échantillons 1 - 2 - 3 prélevés respectivement sous forêt, sous bonne culture, et sur parcelle d'érosion, montrent une très faible teneur en phosphate de chaux, ce qui correspond aux chiffres très bas de la méthode Truog.

Les autres formes du phosphore sont plus variables.

Le sol sous forêt (1) est assez pauvre en phosphate d'alumine, moyennement pourvu en phosphate de fer, bien pourvu en phosphore organique, très bien pourvu en phosphate de fer d'inclusion ; il semble que ces différentes formes se classent suivant leur degré de solubilité de plus en plus faible.

L'amélioration par la culture (2) correspond surtout à une augmentation nette du phosphate d'alumine et une augmentation légère du phosphate de chaux, et du phosphore organique, le phosphate de fer a tendance à diminuer surtout le phosphate de fer d'inclusion.

L'appauvrissement par érosion qui donne un sol pratiquement stérile, porte surtout sur le phosphate d'alumine, le phosphate de chaux et le phosphore organique. Par ailleurs, le phosphate de fer reste sans grand changement et le phosphate de fer d'inclusion augmente (évolution du phosphore vers la forme la moins soluble).

2. SOL FERRALLITIQUE DE LA REGION DE MAN (échantillons 4, 5, 6)

Dans ce sol, on note un phénomène analogue.

La dégradation du sol correspond à une forte diminution du phosphate d'alumine et du phosphate de chaux, une diminution relative plus faible du phosphate de fer et du phosphore organique ; le phosphate de fer d'inclusion augmente comme dans le sol d'Adiopodoumé.

L'amélioration du sol par le mulch provoque une augmentation assez forte du phosphate d'alumine et du phosphore organique, un accroissement relatif plus faible du phosphate de fer, et une nette diminution du phosphate de fer d'inclusion.

Noter qu'au départ, dans ce sol dont le pH est de 5,6, la teneur en phosphate de chaux est un peu plus élevée que dans le sol d'Adiopodoumé.

3. SOL FAIBLEMENT FERRALLITIQUE - FORET DE BAMORO

Le sol de la forêt de Bamoro est un sol riche humifère, de pH 7,5. La teneur en phosphate de chaux est élevée ; la teneur en phosphate d'alumine est moyenne, et la teneur en phosphate de fer est basse. Les réserves en phosphore organique et en phosphate de fer d'inclusion sont élevées.

Le défrichement et la culture du teck, ont acidifié le sol ; l'appauvrissement a porté sur le phosphate d'alumine et le phosphate de chaux, ainsi que sur les réserves.

4. LE SOL FERRUGINEUX DE SAVANE

est pauvre en phosphore, sous toutes ses formes ; le classement des formes se fait dans le même ordre que pour les sols de forêt, dans le sens de solubilité décroissante :

— phosphate de chaux, phosphate d'alumine, phosphate de fer, phosphore organique, phosphate de fer d'inclusion.

5. ANALYSE DE PARCELLES EXPERIMENTALES

Le *tableau n° 2* donne les résultats d'analyses de parcelles expérimentales où ont été appliqués des engrais phosphatés.

Les renseignements nous ont été communiqués par J.M. Berger de Bouaké, et Y. Berlier d'Adiopodoumé.

Si l'on compare l'analyse des sols réagissant aux engrais phosphatés et l'analyse des sols ne réagissant pas à ces engrais, on voit clairement que les différences portent sur le phosphore minéral non rétrogradé, surtout le phosphate d'alumine et un peu moins le phosphate de fer, le phosphate de chaux, lui, variant très peu dans les essais.

Quant au phosphore organique et au phosphate de fer d'inclusion, les chiffres peuvent être équivalents ou même supérieurs dans les sols réagissant aux engrais. Ces formes sont donc des réserves peu accessibles aux plantes.

CONCLUSION

Il semble que les besoins des sols en engrais phosphatés puissent être appréciés dans les sols tropicaux, par la somme des différentes formes de phosphore minéral non rétrogradé, phosphate d'alumine, phosphate de fer, phosphate de chaux.

Ces formes présentent des teneurs variables et une mobilité variable suivant le pH du sol ; d'ou l'intérêt d'utiliser une méthode permettant de les doser séparément.

Les formes les plus mobiles sont le phosphate de chaux et le phosphate d'alumine qui prend ainsi dans les sols ferrallitiques une très grande importance.

Le dosage du phosphore organique et du phosphate de fer d'inclusion permet de déterminer les réserves du sol et d'indiquer son degré d'évolution ou de dégradation.

CYCLE DU PHOSPHORE

On peut imaginer l'hypothèse suivante concernant le cycle du phosphore dans le sol.

D'après Chang et Chu, un phosphate de chaux apporté au sol se transforme d'abord en phosphate d'alumine puis évolue lentement vers les formes de phosphate de fer de moins en moins solubles. La forme ultime serait donc le phosphate de fer d'inclusion.

Il semble que ce phosphate de fer d'inclusion augmente dans les sols très dégradés et diminue dans les sols en voie d'amélioration alors que le phosphore organique augmente.

Il pourrait donc y avoir réduction et chélation du phosphate de fer par la matière organique provoquant un accroissement du phosphore organique aux dépens du phosphate de fer d'inclusion. Inversement le phosphore organique peut se minéraliser sous forme de phosphore minéral non rétrogradé, la proportion relative de phosphate de fer, d'alumine et de chaux dépendant du pH.

Compte-tenu de la très faible teneur en phosphate de chaux de certains sols non carencés en phosphore, il apparaît que les phosphates d'alumine et de fer sont utilisés par les plantes. Cependant le *phosphate d'alumine semble être plus mobile que le phosphate de fer.*

Les plantes en faisant retour au sol donnent du phosphore organique.

Lorsque la matière organique du sol disparaît par érosion, le phosphate de fer d'inclusion peut s'accumuler.

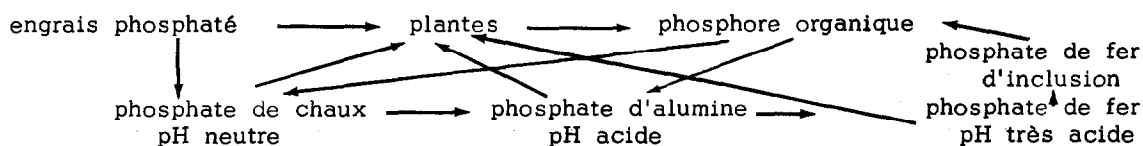


TABLEAU 1

COMPARAISON DE PLUSIEURS TYPES DE SOL

Evolution de ces sols sous l'influence
de la culture et de l'érosion

	Sols ferrallitiques très lessivés de Basse Côte d'Ivoire Adiopodoumé			Sols ferrallitiques de région montagneuse Man			Sol faiblement ferrallitique Bamoro	Sol de savane Sol fer- rugineux	
Phosphore minéral non rétrogradé									
— phosphate d'alumine	12,5	32,4	7,5	50	3,8	47	42	6,2	12,5
— phosphate de fer	50	45	60	25	10	50	7,5	7,5	25
— phosphate de chaux	2	6,25	2,5	27,5	0	7,5	78	5	7,5
Somme	64,5	83,65	70	102,5	13,8	104,5	127,5	18,7	45
Phosphore rétrogradé									
— phosphore organique	110	130	62,5	60	20	93,5	120	faible	50
— phosphate de fer d'inclusion	210	160	310	90	140	80	200	140	85
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Sol ferrallitique très lessivé

Basse Côte d'Ivoire (Adiopodoumé)

- 1 Sol sous forêt (pH 4,5)
- 2 Sol amélioré par la culture et l'engrais vert
- 3 Sol dégradé par l'érosion.

Sol faiblement ferrallitique

- 7 Sol vierge sous forêt pH (7,5)
- 8 Sol sous teckeraie

Sol ferrallitique de région montagneuse (Man)

- 4 Sol régénéré naturellement pH (5,6)
- 5 Sol dégradé par la culture et l'érosion
- 6 Sol amélioré par le mulch

Sol ferrugineux

- 9 Sol de savane très pauvre

TABLEAU 2

ESSAIS AUX CHAMPS DANS DIVERSES STATIONS AGRICOLES DE COTE D'IVOIRE

	Sols ne réagissant pas aux engrais phosphatés				Sols réagissant aux engrais phosphatés		
	Sols ferrallitiques très lessivés			Sol de Man ferrallitique	Sol de Bouaké faiblement ferrallitique	Sol de Ferkesse- dougou ferrugineux	Sol ferrallitique lessivé La Mé
Phosphore minéral non rétrogradé							
— phosphate d'alumine	60	67,5	70	7,5	7,5	3,75	32,5
— phosphate de fer	45	60	65	15	10	12,5	15
— phosphate de chaux	7,5	7,5	12,5	5	3,75	3,75	10
Somme	112,5	135	147,5	27,5	21,25	20	57,5
Phosphore rétrogradé							
— phosphore organique	55	45	65	37,5	180	15	40
— phosphate de fer d'inclusion	130	150	150	100	145	85	140

Station IRHO La Mé - parcelles avec couverture de Pueraria
 Station agricole de Man - essai factoriel NPK - fumier
 Station agricole de Bouaké - culture stabilisée Maïs-Coton
 Station agricole de Ferkessedougou - essai factoriel NPK - Maïs-Mil.

BIBLIOGRAPHIE

- S. BOUYER — Corrélation entre les résultats culturaux et les teneurs en phosphore du sol dans le cas des sols ferrugineux du Sénégal.
C.R. Comm. II et IV de l'A.I.S.S., Hambourg, 1958, vol. 2, p. 244.
- CHANG & JACKSON — Fractionnement des formes du phosphore du sol.
Soil Science, 1957, vol. 84, n° 2.
- CHANG & CHU — Evolution des phosphates solubles appliqués du sol.
Journal of Soil Science, Oxford, vol. 12, n° 2, sept. 1961, p. 286-293.
- B. DABIN — Interprétation agronomique des analyses de sol.
C.R. 6ème Congrès International Science du Sol, Paris 1956.
- B. DABIN — Les facteurs de fertilité des sols en culture irriguée.
Bull. Association Française pour l'Etude du sol, numéro spécial, 1962.
- M. MOULINIER — Contribution à l'étude agronomique des sols de Basse Côte d'Ivoire.
Bull. Institut Français du Café et du Cacao, n° 3, mars 1962.
- SAUNDER — Détermination du phosphore assimilable dans les sols tropicaux par la méthode à la soude.
Soil Science, 59, 39, 1945.
- OLLAGNIER & PREVOT — Comparaison du diagnostic foliaire et de l'analyse des sols pour la détermination des besoins en engrais de l'arachide.
6ème Congrès International Science du Sol, Paris 1956.

FRACTIONNEMENT DES DIFFERENTES FORMES DU PHOSPHORE DU SOL

Technique mise au point au service des sols de Bondy
d'après la méthode de Chang et Jackson

Il peut être intéressant aussi bien sur le plan pédologique que sur le plan agronomique de connaître la quantité totale des différentes formes de phosphore existant dans le sol ; nous présentons ici la méthode mise au point par CHANG & JACKSON dont nous avons précisé quelques détails techniques.

PRINCIPE DE LA METHODE

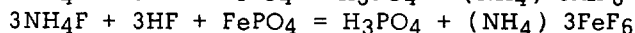
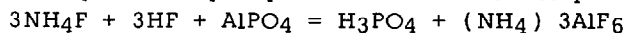
Avant d'opérer sur les sols, les auteurs ont effectué un certain nombre d'essais de contrôle (*) sur des phosphates de fer et d'alumine (stringite Variscite) préparés synthétiquement à partir de Cl_3Fe , Cl_3Al , et PO_4H_2Na , et de composition bien connue, ainsi que sur de l'Apatite.

La méthode a été ensuite essayée sur des sols de natures différentes.

Les différentes formes du phosphore sont extraites par des réactifs différents :

1) FNH_4 neutre

L'ion F^- a la propriété de complexer Al^{+++} et Fe^{+++} en *solution acide* et en conséquence de déplacer le phosphore fixé dans le sol par ces ions trivalents :



Les phosphates de fer et d'alumine sont des *phosphates hydratés* incluant des formes adsorbées ou précipitées à la surface des alumino silicates ou des oxydes.

La réaction ne se produit pas lorsque les phosphates sont *recouverts* d'une pellicule d'oxyde de fer (phosphates d'inclusion).

D'autre part en *solution neutre ou alcaline*, le fluoro-ferrate est instable, et seul peut être extrait le phosphate d'alumine.

Les essais qui ont été réalisés sur les phosphates synthétiques ont montré que pour une teneur en P inférieure à 1 mg dans 50 cc de NH_4F 0,5N (correspondant à 1 000 ppm P pour 1 g de sol), la dissolution du phosphate d'alumine était totale.

La dissolution du phosphate de fer est faible (elle est de 2 % pour 3 000 ppm P et croît jusqu'à 7 % pour 100 ppm de P), une correction est possible en fonction de la teneur en phosphate de fer extraite à la soude.

2) NaOH 0,1 N

50 cc de NaOH 0,1N dissolvent *complètement* les phosphates de fer et d'alumine synthétiques jusqu'à concurrence de 4 mg de P (soit 4 000 ppm pour 1 g de sol) ; donc après extraction

* Soil Science 1957 — Vol. 84, n° 2

du phosphate d'alumine par FNH_4 , le phosphate de fer est extrait en totalité par la soude. L'essai sur apatite a montré que la soude ne dissolvait pratiquement pas cette forme de phosphore.

3) SO_4H_2 0,5 N

SO_4H_2 0,5 N dissout *en totalité* l'apatite (jusqu'à une concentration de 3000 ppm P), et dissout moins de la moitié des phosphates de fer et d'alumine présents.

— Après élimination des phosphates de fer et d'alumine l'acide sulfurique extrait donc la totalité du phosphate de chaux.

4) Réactif au citrate de soude, suivi de réduction à l'hydro-sulfite

Ce réactif dissout en totalité le phosphate de fer synthétique et pas du tout le phosphate d'alumine.

FRACTIONNEMENT DU PHOSPHORE DU SOL

Le phosphate d'alumine est extrait en premier lieu, par le fluorure d'ammonium après désaturation du sol en bases, puis le phosphate de fer est extrait sur le résidu, par la soude (le phosphate de fer est dosé après élimination du P organique par fluoculation) enfin après élimination de ces différentes formes de phosphore, le phosphate de chaux est extrait en dernier lieu par l'acide sulfurique dilué.

Après ces différentes extractions, il reste encore dans le sol une fraction importante de phosphore insoluble ; cette fraction atteint parfois 40% du P total. Il a été montré que cette fraction peut être presque entièrement extraite par un procédé de réduction et chélation (réactif 4) ; ce procédé étant essentiellement spécifique de l'extraction des oxydes de fer, le phosphore solubilisé est attribué à des formes d'inclusion dans des oxydes concrétionnés, protégés par des revêtements d'oxyde de fer qui entourent les agrégats et concrétions et résistent aux traitements à la soude et à FNH_4 , alors que les phosphates de fer et d'alumine fraîchement précipités ou complexés à l'humus sont largement extraits par la soude. Les phosphates d'inclusion sont si peu solubles qu'ils sont difficilement utilisables par les végétaux.

Après extraction du phosphate de fer d'inclusion ; par l'action du citrate de soude et de l'hydrosulfite ; le phosphate d'alumine d'inclusion est extrait par FNH_4 , et un résidu de phosphate double de fer et d'alumine peut être extrait par la soude (type barrandite). — Il peut rester enfin un très faible résidu insoluble que l'on extrait par fusion alcaline. — Le phosphore organique est dosé sur un échantillon différent.

Les essais effectués sur sols ont montré une bonne reproductibilité des résultats, la somme des différentes formes extraites est égale au phosphore total déterminé par fusion.

Pour notre part nous avons constaté que la somme des formes extraites était légèrement supérieure au phosphore total obtenu par la méthode nitrique.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- TURNER & RICE — Soil Science — 1954, 74.
SWENSON & AL — Soil Science — 1949, 67 - 3
CHANG & JACKSON — Soil Science — 1957, 84, n° 2
WILLIAMS — J. Agr Sci. — 1950, 40 - 233
CHANG & JACKSON — Journal of Soil Science - 1958, vol. 9, n° 1

REACTIFS UTILISES

- NH_4Cl N = 53,5 g NH_4Cl litre ;
— NH_4F 0,5 N neutre = 18,5 g NH_4F solide (produit pur) par litre, pH ajusté à 7 par NH_4OH 4N ;
— NaOH 2N = 80 g de NaOH pure dans 1 litre d'eau distillée ;
— NaOH 0,1 N = 4,1 g de NaOH pure par litre d'eau (ajuster la solution par addition d'eau) ;
— SO_4H_2 2N = 55 cc d'acide concentré dans un litre ;

- SO_4H_2 0,5 N = 15 cc d'acide concentré (pour toxicologie) dans un litre (ajuster par addition d'eau) ;
- Citrate de Soude 0,3 M (pH = 7,3) = 75 g de citrate trisodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$, dissout dans 900 cc d'eau tiède), amener à 1 litre ;
- NaCl saturé = 400 g par litre (agiter de façon répétée ; solubilité de NaCl 36 g dans 100 cc d'eau à 20° C ;
- Solution standard de P (50 ppm et 2 ppm)
0,2195 g KH_2PO_4 dissout dans l'eau et amené à 1 l (50 ppm)
20 cc de solution → 500 cc solution à 2 ppm ;
- Acide borique 0,8 M = 50 g H_3BO_3 dissout dans l'eau en chauffant et amené à 1 l.
- Solution sulfo-molybdique
Un poids de 25 g de $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$, est dissout dans 200 cc d'eau chauffée à 60° C, la solution est ensuite filtrée ;
Un volume de 275 cc de H_2SO_4 concentré et exempt d'As (H_2SO_4 pour toxicologie) est dilué à 800 cc.
Les deux solutions sont refroidies, puis la solution de molybdate est ajoutée à la solution d'acide, lentement et en agitant, la solution finale est complétée à un litre après refroidissement.
- Chlorure stanneux
25 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 100 cc de HCl concentré ; puis dilué à 1 litre.
- On conserve la solution dans un flacon brun muni d'un siphon sous une couche d'un cm d'huile minérale.

H_2O_2 exempt de P_2O_5

- Trois fioles coniques bouchées de 500 cc sont préparées avec 20 g environ de kaolin lavé dans chacune ;
- 250 cc d'eau oxygénée "électro" à 110 volumes sont versés dans la première fiole, qui est agitée 5 minutes ;
- La suspension est filtrée sur entonnoir Büchner avec un vide moyen, le filtrat doit être assez clair ;
- Le filtrat est versé dans la seconde fiole, l'eau de lavage de la fiole à vide et du büchner est ajoutée au filtrat (le dernier filtre recouvert de kaolin est jeté) ;
- Une seconde agitation de 5 minutes est opérée ; puis une nouvelle filtration sur Büchner avec filtre neuf. Après filtration ce nouveau filtre est jeté ; le filtrat est recueilli dans la troisième fiole avec les eaux de lavage de la fiole à vide et du büchner ;
- Dernière agitation de 5 minutes, dernière filtration sur Büchner, le dernier filtrat doit être limpide, s'il ne l'est pas il faut effectuer une filtration supplémentaire sur entonnoir ordinaire ; le volume final de l'eau oxygénée et des eaux de lavage doit être complété à 500 cc avec de l'eau distillée ;
- Conserver en flacon bien bouché.
- 2,6 Dinitrophénol — ou 2,4 Dinitrophénol
0,25 % dans l'eau.

MODE OPERATOIRE

PREMIERE PARTIE

Extraction des phosphates d'Alumine de Fer et de Chaux

On opère sur 1 g de sol (tamis 2 mm) dans le cas de sols pauvres en phosphore on peut opérer sur 2 g.

- Placer 1 g de sol dans un tube de centrifugeuse de 100 cc (tube en métal inoxydable ou en nylon).

1ère extraction

- Ajouter 50 cc de NH_4Cl N, boucher le tube avec un gros bouchon de caoutchouc et agiter 30 minutes à l'agitateur rotatif ;
- Cette extraction déplace P soluble à l'eau ainsi que les bases échangeables ;
- La suspension est centrifugée pendant 5 minutes, le liquide surnageant est décanté et mis de côté. *Solution n° 1.*

2ème extraction

- Sur le sol restant dans le tube de centrifugeuse on rajoute 50 cc de NH_4F 0,5 N et on agite une heure ;
- La suspension est centrifugée 5 minutes, le liquide clair est décanté et conservé. *Solution 2. Phosphate d'alumine ;*
- L'échantillon restant dans le tube est lavé 1 fois avec 25 cc de solution saturée de NaCl ;
 - Le sol est agité avec NaCl puis centrifugé 5 minutes, le liquide surnageant est décanté et jeté ;
- Après le lavage au NaCl, un dernier lavage est effectué avec 25 cc d'eau distillée en lavant bien les bords du tube de centrifugeuse pour éliminer NaCl déposé sur les parois. Après centrifugation et décantation les eaux de lavage sont jetées.

3ème extraction

- 50 cc de NaOH 0,1 N sont ajoutés dans le tube qui est soumis à une agitation de 7 à 8 heures ;
- La suspension est centrifugée 15 minutes à 2400 tours minute ;
- La solution surnageante est décantée, elle est généralement fortement colorée par l'humus (si elle ne l'est pas c'est qu'il restait un excès de NaCl dans le tube) ;
- La solution versée dans un bécher est floculée avec SO_4H_2 — on ajoute d'abord 2 cc de SO_4H_2 2N, on agite ; puis on ajoute 4 gouttes de SO_4H_2 concentré jusqu'à ce que les colloïdes commencent à flocculer, on laisse la floculation se produire, puis on filtre ;
- La solution claire obtenue est conservée pour le dosage du phosphate de fer. *Solution n° 3 ;*
- L'échantillon de sol restant dans le tube est lavé 1 fois avec NaCl et une fois à l'eau comme précédemment.

4ème extraction

- Agiter une heure avec 50 cc de SO_4H_2 0,5 N ;
- Centrifuger 5 minutes, décanter, conserver la solution pour le dosage du phosphate de chaux. *Solution n° 4.*

DEUXIEME PARTIE

Extraction des phosphates de Fer et d'Alumine d'Inclusion

- L'échantillon de sol est lavé dans le tube, comme précédemment avec NaCl et H_2O .

Complexation et réduction

- Le sol est agité 15 minutes avec 40 cc de citrate de soude 0,3 M pour disperser les colloïdes ;
- Le tube de centrifugeuse est ensuite placé au bain marie et porté à 80°C , 1 g de $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ est ajouté ; et la solution est laissée à digérer pendant 30 minutes en agitant fréquemment ;
- La suspension est ensuite centrifugée, et le liquide surnageant recueilli dans un flacon jaugé de 100 cc ;

— Le sol est lavé 2 fois avec NaCl, et centrifugé; les liquides de lavage sont rajoutés dans le flacon de 100 cc, le volume est complété à 100 cc dans un flacon bouché. La solution est conservée. Solution 5 A.

Oxydation

- 5 cc de solution sont versés dans une fiole cônique de 150 cc avec 10 cc d'eau distillée;
- Ajouter 10 cc d' H_2O_2 déphosphorée ;
10 cc pour 5 cc de solution ;
- La fiole est alors chauffée sur un bec Bunsen jusqu'à ébullition. On surveille l'ébullition et on la laisse se poursuivre en évitant les projections et l'évaporation à sec (rajouter un peu d'eau distillée, retirer parfois la fiole du feu). Après 15 ou 20 minutes d'ébullition il commencera à se produire des mousses abondantes (oxydation) il faut ralentir l'ébullition, parfois retirer la fiole du feu. Il faut continuer à chauffer doucement jusqu'à cessation des mousses et retour à une ébullition normale (grosses bulles sans mousse) à ce moment l'oxydation est terminée ;
- Les fioles sont placées sur plaque chauffante à 100-120°, et évaporées jusqu'à début de cristallisation, puis la dessiccation est terminée à l'étuve à 90° - 100°, il faut éviter le noircissement des cristaux provoqué par la décomposition de $S_2O_4Na_2$ (sur plaque trop chaude), et cependant aller bien à sec (la dessiccation à l'étuve peut durer une journée) ;
- Après dessiccation, ajouter 10 cc NaOH 2N et porter la fiole à l'ébullition pendant 1 à 2 minutes ;
- La fiole est retirée du feu et laissée 5 minutes à 80° pour permettre au précipité de se former ;
- Ajouter 20 cc d'eau, filtrer, laver une fois à l'eau distillée ;
- Le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée portant un trait à 50 cc (le filtrat global doit être nettement inférieur à 50 cc) ;
- Ajouter quelques gouttes de 2,4 Dinitrophénol, la solution vire au jaune, décolorer par addition de SO_4H_2 2 N ;
- Ajouter 2 cc de mélange sulfomolybdique, compléter à 50. Agiter ;

(Remarque)

- Dès que l'on passe en milieu acide il se produit un dégagement gazeux dû à la décomposition des peroxydes formés en milieu alcalin en présence d'un excès de H_2O_2 , il faut alors porter à l'ébullition pendant une ou deux minutes ;
- On observe également dans certains cas la formation d'un précipité blanchâtre, dû vraisemblablement à de la silice colloïdale dissoute par l'action de CO_3NaH à chaud, sur le sol. Dans ce cas il faut filtrer à nouveau et laver une fois le filtre en prenant soin que le filtrat reste inférieur à 50 cc, on recueille ce filtrat dans une fiole jaugée de 50 cc, on ajoute 2 cc de mélange sulfo molybdique, on complète à 50 pour la colorimétrie, on agite.

Solution 5 — Phosphate de Fer d'inclusion

— Il est absolument indispensable pour cette partie de l'analyse de réaliser un blanc avec la même quantité d' H_2O_2 , et de lui faire subir tous les traitements ; il n'est pas question en effet de rajouter de l'eau oxygénée dans la gamme de colorimétrie, cette gamme de colorimétrie est faite simplement à l'eau distillée ; le résultat du blanc représente tout le phosphore provenant des réactifs en particulier de H_2O_2 , et doit être retranché des résultats obtenus avec les solutions d'extraction.

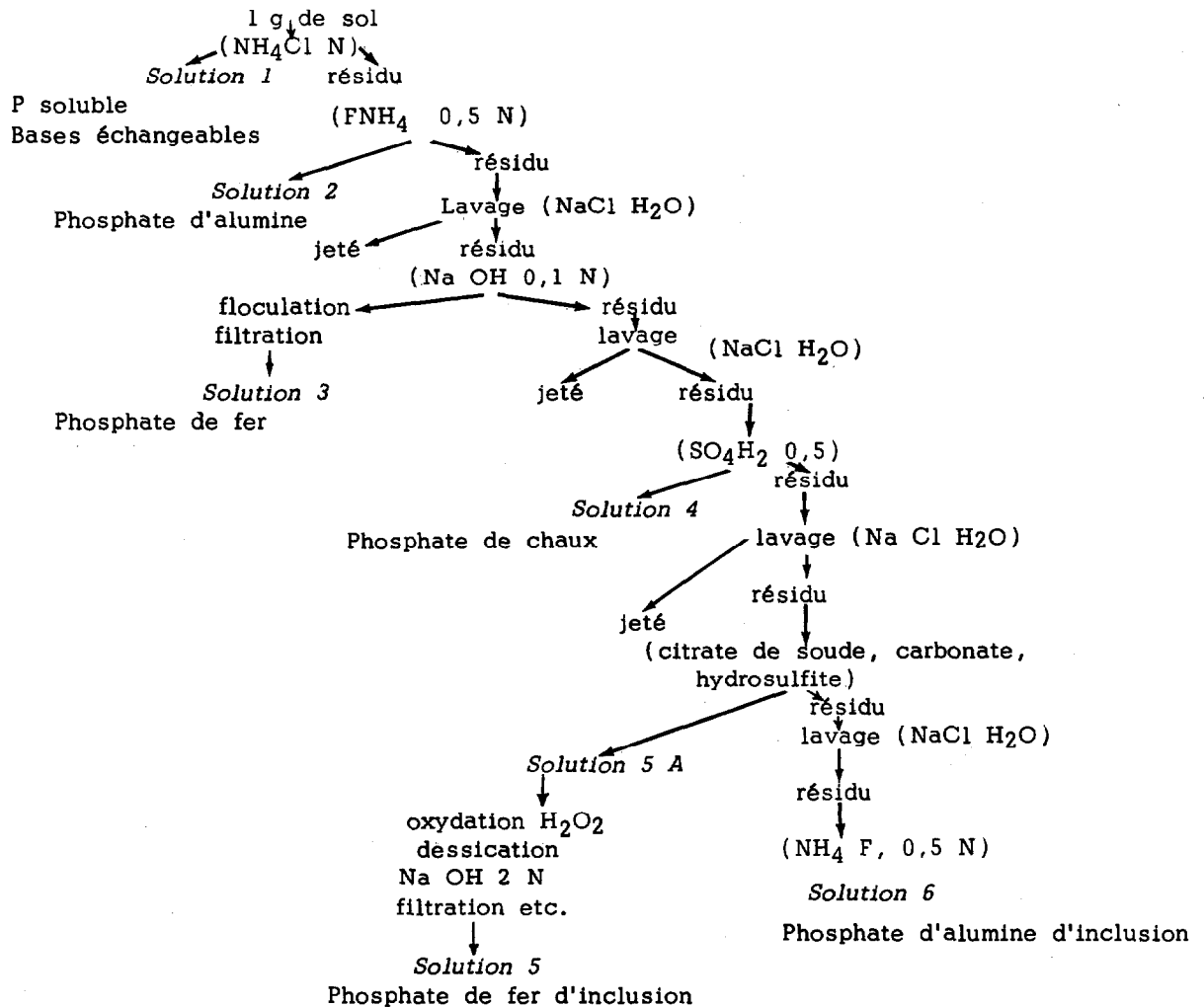
Phosphate d'alumine d'inclusion

Le résidu de sol dans le tube de centrifugeuse est traité par NH_4F neutre 0,5 N, dans les mêmes conditions que lors de la première extraction avec NH_4F 0,5 N (agiter une heure avec 50 cc).

Après agitation, centrifugation et décantation on obtient la solution n° 6 — phosphate d'alumine d'inclusion.

Une dernière extraction à la soude 0,1 N peut être opérée et donne les phosphates de fer et d'alumine de type Barrandite. Solution n° 7.

Résumé



Colorimétrie

1) Phosphate de fer d'inclusion — Solution 5 —

— Faire une gamme à l'eau distillée avec 0, 2, 4, 8, 16, 40, 80, 100, γ P dans 50 cc, à partir des solutions étalon de P à 2 ppm et 50 ppm ;

— Ajouter 2 cc de mélange sulfomolybdique, compléter à 50, agiter, ajouter 3 gouttes de chlorure stanneux, agiter, colorimétrer au bout de 8 minutes à 660.

— Retrancher le blanc des solutions à doser —

2) Phosphate d'alumine et phosphate d'alumine d'inclusion

— Prélever 10 cc de solution 2 et 6, verser dans des fioles jaugées de 50 cc, ajouter :

(15 cc acide borique 0,8 M

(2 cc solution sulfomolybdique

— compléter à 50 cc, agiter

— ajouter 3 gouttes de Cl_2Sn , agiter et colorimétrer après 8 minutes ;

— Faire une gamme avec 10 cc FNH_4 , 0,5 N + 15 cc acide borique

0 - 2γ - 4γ - 8γ , etc. , de solution étalon de P soit 0 - 1 cc - 2 cc - 4 cc , etc. , de solution étalon à 2 ppm -
- Déterminer comme précédemment.

3) Phosphate de fer

- Prélever 5 cc de solution 3, placer dans une fiole jaugée de 50 cc; ajouter 20 cc eau distillée, quelques gouttes de 2,4 dinitrophénol, amener au jaune avec NaOH 2 N, revenir à l'incolore avec SO_4H_2 2N;
- Ajouter 2 cc de solution sulfomolybdique, compléter à 50, agiter, ajouter 3 gouttes de Cl_2Sn , agiter, colorimétrer après 8 minutes;
- Préparer un blanc avec 50 cc NaOH N/10, + 2 cc de SO_4H_2 2N, 3 à 4 gouttes de H_2SO_4 concentré;
- Préparer une gamme avec 0, 2, 4, 8, γP etc. dans des fioles de 50 cc, mettre 5 cc du blanc dans chaque flacon de la gamme étalon, ajouter le dinitrophénol, colorer en jaune par NaOH, (2N) revenir à l'incolore par SO_4H_2 (2N);
- Ajouter 2 cc de solution sulfomolybdique, compléter à 50; ajouter 3 gouttes de Cl_2Sn , agiter, colorimétrer après 8 minutes.

Phosphate de chaux - Solution 4 -

- Opérer sur 10 cc de prise d'essai;
- Ajouter 20 cc eau distillée plus quelques gouttes de 2,4 dinitrophénol
ajouter NaOH 2N coloration jaune
 SO_4H_2 2N incolore;
- Ajouter 2 cc de mélange sulfomolybdique
compléter à 50 cc, agiter
ajouter 3 gouttes de SnCl_2
agiter - colorimétrer;
- Gamme - Ajouter 10 cc de SO_4H_2 0,5 N dans chaque flacon de la gamme;
Opérer comme précédemment.

Rapporter tous les résultats à 1 g de sol exprimés en ppm - P.

La solution 1 ne contient que très peu de phosphore minéral et n'est généralement pas dosée.

METHODE DE DOSAGE DU PHOSPHORE ORGANIQUE

d'après JACKSON, BRAY
et KURTZ, DICKMAN, etc.

REACTIFS

- Eau oxygénée à 30% exempte de P_2O_5 (traitée par le kaolin) voir préparation pour la méthode de CHANG & JACKSON (fractionnement du phosphore);
- HCl 0,5 N;
- HCl 0,1 N;
- BO_3H_3 0,8 M (50 g de BO_3H_3 amené à 1 litre);
- NH_4OH 6 N;
- 0,25% 2,4 dinitrophénol dans l'eau (*);
- Fluorure d'ammonium NH_4F , pur cristallisé;
- Acide chloromolybdique

* La méthode indique P - nitrophénol 0,5% - virage pH 5-7
2,4 dinitrophénol - virage pH 2-5

24 g de molybdate d'ammonium dissous dans 300 cc d'eau, dissoudre à chaud et laisser refroidir ;

560 cc de HCl 10 N ;

Mélanger les deux solutions et compléter à 1 litre avec de l'eau distillée ;

— Acide chlorostanneux

5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 12,5 cc de HCl concentré additionné de 5 cc eau, conserver sous couche d'huile de vaseline ou paraffine dans un flacon bien bouché à l'abri de la lumière.

PRINCIPE DE LA METHODE

Le phosphore est extrait par HCl dilué et NH_4F sur deux échantillons du même sol, dont un est traité par H_2O_2 pour détruire la matière organique et l'autre n'est pas traité à l'eau oxygénée. La différence de teneur en phosphore entre les deux traitements donne le phosphore organique.

MODE OPERATOIRE

Phosphore total (organique plus inorganique)

Un gramme de sol passé au tamis 2 mm est placé dans un bécher de 100 cc marqué d'un trait de jauge à 50 cc.

— Ajouter 20 cc d' H_2O_2 déphosphorée diluée (250 cc \rightarrow 500 cc) ;

— Faire bouillir une heure ou un peu plus sur une plaque chauffante jusqu'à destruction complète de la matière organique (dans les sols très humifères augmenter la quantité d' H_2O_2). Verser dans un tube de centrifugeuse de 100 cc portant un repaire à 50 cc ;

— Laver le bécher avec 10 cc eau distillée, ajouter 10 cc HCl 0,5 N, agiter 30 minutes à l'agitateur ;

— Ajouter 10 cc de FNH_4 à 10% (correspondant à 1 g) ;

— Compléter à 50 cc ;

— Agiter une heure à l'agitateur ;

— Centrifuger, recueillir le filtrat dans un erlenmeyer de 200 cc que l'on peut boucher ;

— Prélever 10 cc du filtrat et placer dans un bécher de 100 cc, ajouter 15 cc BO_3H_3 0,8 M ;

— Evaporer à sec, reprendre par 10 cc HCl 0,1 N, amener à sec à nouveau, dissoudre par HCl 0,1 N (10 cc) verser dans un flacon jaugé de 50 cc avec un peu d'eau (laver le bécher).

(Faire un blanc dans les mêmes conditions, avec la quantité d' H_2O_2 utilisée pour l'attaque, sans sol, Blanc n° 1).

Phosphore inorganique

Un gramme de sol est pesé de la même façon, placé dans un tube de centrifugeuse de 100 cc portant un trait de jauge à 50 cc avec 10 cc HCl 0,5 N et 30 cc eau distillée.

— Agitation une demi-heure ;

— Ajouter 10 cc de FNH_4 à 10%, compléter à 50 cc (eau distillée) ;

— Agitation une heure ;

— Centrifugation ;

— 10 cc sont prélevés et placés dans un bécher de 100 cc ;

— Ajouter 15 cc BO_3H_3 0,8 M, amener à sec, reprendre deux fois par HCl 0,1 N comme précédemment, verser dans un flacon jaugé de 50 cc, laver le bécher à l'eau distillée. (Faire un blanc avec l'eau distillée, sans sol, Blanc n° 2).

Colorimétrie

Dans les fioles jaugées de 50 remplies environ à moitié, ajouter qq. gouttes de p - nitrophénol qui reste incolore ou vire au jaune.

S'il reste incolore ajouter quelques gouttes NH_4OH 4 N jusqu'à coloration jaune, puis revenir à la solution incolore avec HCl 2 N ; si la coloration est jaune au départ ajouter seulement HCl.

- Ajouter 5 cc d'acide chloromolybdique, amener à 50 avec l'eau distillée, agiter le flacon ;
 - Ajouter 3 gouttes d'acide chloro stanneux, agiter ;
 - Colorimétriser au bout de huit minutes à 660 m μ ;
 - Faire une gamme témoin en présence de BO_3H_3 avec 0 - 2 - 4 - 8 - 20 - 40 - 100 γ P dans 50 cc
- P total = P mesuré - blanc n° 1
 P inorganique = P mesuré - blanc n° 2
 P organique (ppm) = P (total extrait) - P (inorganique).

Dans la mesure du P inorganique, la solution peut être colorée en brun par de la matière organique dissoute, dans le cas des sols très humifères ; déterminer l'interférence de cette coloration en mesurant la déviation du colorimètre avec une solution contenant tous les réactifs sauf SnCl_2 .

Plan de travail pour une série de 11 échantillons + 1 blanc

Le temps a été calculé dans le cas d'une centrifugeuse à 4 trous, on pourrait gagner beaucoup de temps avec une grande centrifugeuse.

1er jour - Matin

pesées
 pipetage NH_4Cl - agitation
 centrifugation - décantation - *Solution 1*
 pipetage FNH_4

Après-midi

agitation
 lavages et centrifugations
 décantation - *Solution 2*
 pipetage NaOH 0,1 N

2ème jour

agitation avec la soude - 7 à 8 heures
 préparation des réactifs - H_2O_2 déphosphorée, etc.

3ème jour - Matin

centrifugation - décantation
 précipitation de l'humus
 filtration *Solution 3*
 lavage et centrifugation du résidu

Après-midi

pipetage SO_4H_2 0,5 N
 agitation
 centrifugation et décantation - *Solution 4*
 lavage et centrifugation du résidu

4ème jour - Matin

ajouter citrate de soude
 agiter
 ajouter $\text{S}_2\text{O}_4 \text{Na}_2$ - Bain marie -
 centrifugation et lavage - *Solution 5 A*

Après-midi

oxydation H_2O_2
 mettre à l'étuve en fin d'après-midi.

5ème jour

extraction F NH_4 *Solution 6*
colorimétrer 2 - 3 - 4 - 6

6ème jour - Matin

terminer solution 5 - colorimétrer

Fin de matinée et après-midi

peser les échantillons,

pour P organique

attaque à l'eau oxygénée première série

agitation 2ème série

7ème jour - Matin

P organique

agitation première série

centrifugation, évaporation 2ème série

centrifugation première série

Après-midi

évaporation première série

préparation des solutions pour colorimétrie.

8ème jour

Colorimétrie des 2 séries - Calculs