

Note technique

Étude comparée de la détermination du phosphore total de sols tropicaux

Jean-Yves LAURENT (1) et Michel BROSSARD (2)

(1) Laboratoire Matière organique des sols tropicaux, Orstom, BP 8006, F - 97259 Fort de France cedex, Martinique

(2) Pédologue Orstom, c/o CPB-CNRS, - BP 5, F, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy cedex

RÉSUMÉ

Une méthode d'extraction du phosphore total des sols – attaque nitrique précédée d'une calcination à 550 °C – est comparée à la fusion alcaline et aux oxydations par les acides perchlorique ou nitrique et le mélange nitroperchlorique. Cette étude est conduite sur des échantillons de sols tropicaux présentant une large gamme de teneurs de phosphore. La méthode modifiée d'extraction du phosphore total des sols par calcination puis oxydation nitrique permet d'obtenir des taux d'extraction souvent meilleurs, avec la même reproductibilité, que les attaques directes par le mélange nitroperchlorique ou l'acide perchlorique couramment employées. Les avantages concernent la simplicité de sa mise en œuvre qui la rend accessible à des laboratoires peu équipés.

MOTS CLÉS : Phosphore total – Acide nitrique – Calcination – Sols tropicaux.

ABSTRACT

COMPARISON STUDY OF TOTAL TROPICAL SOILS PHOSPHORUS DETERMINATION

A modified nitric soil total phosphorus extraction is compared to Na_2CO_3 fusion and to the acid perchloric extraction. Nitric oxidation is preceded by a 550 °C calcination of the soil sample. Extraction with concentrated nitric acid is made at slowly boiling temperature without evaporation. Silica precipitation and evaporation of nitric and nitrous rests are made with H_2SO_4 2N. Colorimetric determinations of the phosphorus are made in H_2SO_4 1N solution. For low and high soil phosphorus contents, the calcination-nitric method gives a better extractibility than the perchloric or nitro-perchloric methods, results shows the same precision than others methods. The advantage of this method is in the simplicity of procedure which can be performed by laboratories with a minimal equipment.

KEY WORDS : Total phosphorus – Nitric acid – Calcination – Tropical soils.

INTRODUCTION

Le phosphore des sols provient des roches mères ou des engrais, les apports de l'environnement étant en général négligeables. Lors de l'altération des roches, le calcium, accompagné par d'autres bases, quitte le système et des constituants secondaires phosphate-aluminium et phosphate-fer se

forment. Simultanément, la matière organique qui s'accumule au cours de la formation du sol contribue à la mise en réserve de phosphore organique à partir du phosphore inorganique disponible pour les plantes et la microflore des sols.

Les sols tropicaux développés sur matériaux fortement altérés sont caractérisés par des teneurs

faibles en phosphore total, et par des proportions importantes de phosphore associé à des formes ferriques et alumineuses peu solubles et de phosphore organique. Cependant, les teneurs sont généralement très variables selon les types de sols (ROCHE *et al.*, 1980).

L'analyse du phosphore total du sol nécessite la transformation de formes relativement insolubles vers des formes solubles compatibles avec les méthodes de dosages colorimétriques. Diverses méthodes ont été proposées pour l'extraction du phosphore total : fusion par Na_2CO_3 , attaques par HClO_4 , par HNO_3 , par le mélange $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ pour ne citer que les plus courantes employées de longue date (DABIN, 1965 ; OLSEN et SOMMERS, 1982). DICK et TABATABAI (1977) ont proposé une oxydation alcaline par l'hypobromite de sodium suivie d'une remise en solution du phosphore par l'acide sulfurique. Lors du 6^e séminaire TSBF il est apparu que la méthode préconisée (ANDERSON et INGRAM, 1989), attaque par l'acide sulfurique à chaud en vue de la détermination de l'azote et du phosphore total, était mal adaptée aux divers types de sols étudiés. Par ailleurs il est nécessaire que les méthodes mises en œuvre soient accessibles à des laboratoires peu équipés ou ayant de faibles moyens, ce qui écarte les fusions alcalines et les attaques perchloriques.

Cette note présente les résultats obtenus lors de la comparaison de la méthode HNO_3 modifiée à diverses méthodes. Elles sont appliquées à des sols tropicaux. La méthode à l'acide nitrique est précédée par une calcination à 550 °C.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les sols

Les échantillons utilisés sont des prélèvements de surface (0-10 cm) de sols choisis en raison de leur diversité minéralogique. La comparaison de la méthode 550 °C- HNO_3 à la fusion alcaline et à l'attaque perchlorique est conduite sur 9 échantillons des Petites Antilles (BROSSARD *et al.*, 1988). Par ailleurs il est comparé les résultats obtenus par les méthodes 550 °C- HNO_3 et HNO_3 de sols de la

Martinique (CHEVIGNARD, 1985), et ceux obtenus par les méthodes 550 °C- HNO_3 et $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ de sols d'Afrique de l'Ouest (BROSSARD *et al.*, 1992).

Les méthodes

La fusion par Na_2CO_3 anhydre a été effectuée dans des creusets en platine comme décrite par DABIN (1965), la reprise de cendres se faisant dans H_2SO_4 1N. L'attaque par HClO_4 est conduite comme décrite par OLSEN et SOMMERS (1982), le résidu étant repris par H_2SO_4 1N.

L'attaque par l'acide nitrique décrite par DABIN (1965) est modifiée. Elle est précédée d'une calcination à 550 °C pendant deux heures. Après refroidissement des cendres, il est ajouté dans le même récipient 20 ml de HNO_3 concentré (2 g de sol / 20 ml). L'attaque est conduite pendant 5 heures à ébullition lente en évitant l'évaporation, puis l'acide est évaporé sans monter la température jusqu'à obtention d'un culot sec. Après refroidissement, le culot est repris par 5 ml de H_2SO_4 2N, amené doucement à sec, puis la température est montée progressivement au maximum (insolubilisation de la silice) jusqu'à disparition des dernières vapeurs nitriques, nitreuses et sulfuriques. L'objectif recherché est la mise sous forme de pyrophosphate (P_2O_5) de toutes les formes du phosphore, en évaporant et en insolubilisant les éléments réagissant avec le molybdate d'ammonium. Après refroidissement, le culot est repris dans 50 ml de H_2SO_4 1N en évitant l'évaporation à température douce (50-60 °C) pendant 10 minutes. Cela permet l'hydrolyse du pyrophosphate en phosphate qui est la seule forme de phosphore réagissant avec le molybdate d'ammonium. La détermination du phosphore est conduite sur ce dernier extrait après filtration sur filtre sans cendres. Trois répétitions par méthode et par échantillon sont effectuées.

La détermination colorimétrique du phosphore des divers extraits est effectuée par réduction du bleu de molybdène à froid selon MURPHY et RILEY (1962) pour les résultats présentés au tableau I, et selon DUVAL (1962) pour les résultats présentés à la figure 1. Tous les résultats sont exprimés en $\mu\text{g P/g sol}^{-1}$.

TABLEAU I

Moyennes et écart-types des teneurs en phosphore des sols ($\mu\text{g P.g sol}^{-1}$) obtenues par les méthodes Na_2CO_3 , HClO_4 et 550°-HNO_3
 Mean and standard deviation of soil phosphorus contents ($\mu\text{g P.g soil}^{-1}$) obtained by Na_2CO_3 , HClO_4 and 550°-HNO_3 methods

Sol	n°	Na_2CO_3		HClO_4		550°-HNO_3	
		moy	e.t.	moy	e.t.	moy	e.t.
Vertisol lithomorphe	1	378	13	291	13	317	13
	2	334	13	262	0	269	13
Ferrallitique faiblement désaturé	3	254	13	203	13	218	0
	4	269	13	218	0	218	0
	5	407	33	327	0	334	13
Ferrallitique faiblement désaturé hydromorphe	6	1075	25	1075	25	1061	13
	7	589	22	603	13	610	0
Andosol désaturé	8	1264	58	1286	22	1315	13
	9	1795	50	1737	13	1780	13

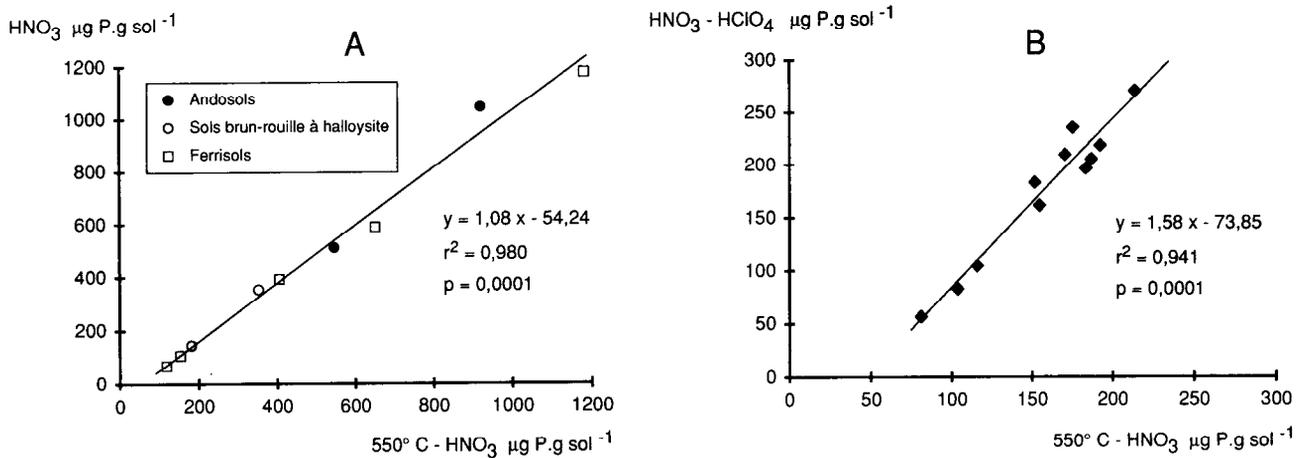


Fig. 1. – Relations entre la détermination du phosphore par la méthode calcination-acide nitrique et les méthodes acide nitrique (A : ferrisols, sols bruns à halloysite, andosols) et nitro-perchlorique (B : sols ferrugineux et ferrallitiques).
 Calcination-nitric acid method relations with nitric (A : ferrisols, halloysite brown soils, andosols) and nitro-perchloric method (B : ferruginous and ferrallitics soils).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Comparaison avec la fusion alcaline et l'oxydation perchlorique

Les résultats sont présentés au tableau I. Les équations de régression [méthode x] = f(Na_2CO_3) sont les suivantes :

$$\text{HClO}_4 = 1,027 (\text{Na}_2\text{CO}_3) - 58,443 ;$$

$$r^2 = 0,992 ; p = 0,0001 ; n = 27$$

$$\text{calcination-HNO}_3 = 1,046 (\text{Na}_2\text{CO}_3) - 61,802 ;$$

$$r^2 = 0,994 ; p = 0,0001 ; n = 27$$

L'ordonnée à l'origine de ces courbes exprime la part de phosphore total inaccessible par les deux méthodes d'extraction acides. Mis à part l'échantillon 6, les teneurs obtenues par la méthode calcination-HNO₃ sont supérieures ou égales à celles obtenues par la méthode HClO₄. En prenant comme référence le phosphore Na_2CO_3 , le taux de phosphore extrait par la méthode calcination-

HNO₃ est compris entre 80,5 % et 104 % ; celui extrait par la méthode HClO₄ entre 77 % et 102 %.

La fusion par Na₂CO₃ est la seule méthode donnant réellement la totalité du phosphore ; son inconvénient, pour des laboratoires ayant de faibles moyens, est qu'elle doit être conduite dans des creusets de platine. L'hydrolyse par HClO₄ donne des résultats moindres lorsqu'elle est mise en œuvre sur des matériaux très altérés ou sur des matériaux contenant des minéraux résiduels non altérés (SYERS *et al.*, 1967). Si cette méthode est adaptable à la routine, elle nécessite néanmoins certaines précautions lors de l'ébullition de l'acide. La méthode d'oxydation par le mélange HNO₃-HClO₄ présente les mêmes inconvénients. L'attaque par HNO₃ est plus aisée à mettre en œuvre lors de séries de routine. Cependant DABIN (1965) indique que certaines formes liées au fer ne sont pas totalement dissoutes.

Comparaison avec l'oxydation nitrique et avec l'oxydation nitroperchlorique

La figure 1 présente la comparaison de la méthode calcination-HNO₃ avec la méthode HNO₃ ou HNO₃-HClO₄ habituellement employées dans les laboratoires Orstom. La courbe A est une gamme étendue de teneurs en phosphore de ferri-

sols, sols bruns rouille à halloysite et andosols (CHEVIGNARD, 1985). La courbe B concerne des sols ferrugineux et ferrallitiques d'Afrique de l'Ouest à teneurs en phosphore inférieures à 300 µg P.g sol⁻¹ (FROSSARD *et al.*, 1992). Ces résultats indiquent une meilleure estimation du phosphore total des sols par la méthode HNO₃ telle que nous proposons de la modifier. En particulier il faut tenir compte de l'effet de la calcination qui en détruisant la matière organique libère le phosphore qui y est contenu et modifie en partie les oxydes (BARSHAD, 1965). La reprise par l'acide sulfurique jusqu'à évaporation à température élevée permet d'insolubiliser la silice et de terminer l'évaporation des formes nitriques, qui sont la cause d'interférences lors des dosages colorimétriques (CHARLOT, 1974).

La méthode modifiée d'extraction du phosphore total des sols par calcination puis oxydation nitrique permet d'obtenir des taux d'extraction souvent meilleurs, avec la même reproductibilité, que les attaques directes par le mélange nitroperchlorique ou l'acide perchlorique couramment employées. Les avantages concernent la simplicité de sa mise en œuvre qui la rend accessible à des laboratoires peu équipés.

Manuscrit accepté par le Comité de rédaction le 29 juin 1992.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON (J.M.), INGRAM (J.S.I.), 1989. – *Tropical soil biology and fertility : a handbook of methods*. CAB International.
- BARSHAD (I.), 1965. – Thermal analysis techniques for mineral identification and mineralogical composition. In : *Methods of soil analysis*. Part 1. Black C.A. et al., Ed., ASA n° 9 : 699-742.
- BROSSARD (M.), FARDEAU (J.C.), MONTEAU (J.P.), LAURENT (J.Y.), 1988. – Matière organique et mobilité du phosphore dans quelques types de sols. In : *Rapp. Convention CEE-Orstom Fertilité des sols dans les agricultures paysannes caribéennes, Ronéo*, Orstom-Martinique : 69-84.
- CHARLOT (G.), 1974. – *Chimie analytique et quantitative*. Masson et Cie Ed., Paris, 571 p.
- CHEVIGNARD (T.), 1985. – *Étude de la formation actuelle d'horizons humifères en milieu tropical. Cas des sols de culture "remodelés" de la Martinique*. Th. Doct. 3^e cycle, Univ. Nancy I, 88 p. et ann.
- DABIN (B.), 1965. – Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. III, n° 4 : 335-366.
- DICK (W.A.), TABATABAI (M.A.), 1977. – An alkaline oxydation method for determination of total phosphorus in soils. *Soil Sc. Soc. Am. J.* ; 41 : 511-514.
- DUVAL (L.), 1962. – Dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique dans les sols, les végétaux et les engrais. *Ann. Agro.* : 469-482.
- FROSSARD (E.), BROSSARD (M.), FELLER (F.), ROUILLER (J.), 1992. – Pouvoir fixateur vis-à-vis des ions phosphate de sols tropicaux à argile 1:1. *Can. J. Soil Sc.* 72 : 135-143.
- MURPHY (J.), RILEY (J.P.), 1962. – A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta* 27 : 31-36.
- OLSEN (S.R.), SOMMERS (L.E.), 1982. – Phosphorus. In : *Methods of soil analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. *Agronomy Monograph* n° 9, ASA.SSSA Publisher : 403-430.
- ROCHE (P.), GRIERE (L.), BABRE (D.), CALBA (H.), FALLAVIER (P.), 1980. – Le phosphore dans les sols intertropicaux : appréciation des niveaux de carence et des besoins en phosphore. *Imphos Publication Scientifique* n° 2, Paris, 48 p.
- SYERS (J.K.), WILLIAMS (J.D.H.), CAMPBELL (A.S.), WALKER (T.W.), 1967. – The significance of apatite inclusions in soil phosphorus studies. *Soil Sc. Soc. Am. Proc.*, 31 : 752-756.