

A. - MISE AU POINT DES TECHNIQUES D'ANALYSE

En 1951, la Section Chimie de la Division a poursuivi l'adoption de méthodes d'analyses, plus rapides permettant, sans sacrifier la précision, d'obtenir un plus grand nombre de résultats et d'avoir ainsi une meilleure vue d'ensemble des sols étudiés.

Actuellement, les éléments dosés de cette manière comprennent :

- Le carbone organique,
- L'acide phosphorique assimilable,
- Le fer libre,
- La capacité d'échange,
- Le magnésium échangeable,
- Le potassium échangeable,
- Le sodium échangeable,
- Le manganèse échangeable.

1° DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE

Principe :

La méthode choisie est la méthode de Anne (Annales Agronomiques 1945, p. 161). Le carbone organique est oxydé, en milieu sulfurique, par le bichromate de potassium. La méthode originale est modifiée en ce sens que, au lieu de terminer le dosage volumétriquement, on le termine colorimétriquement en mesurant l'intensité de la teinte verte qui résulte de la réduction des sels de chrome. La mesure de cette intensité se fait à l'électrophotomètre de Meunier. Entre 2 et 15 mgr. de carbone organique dans la prise d'essai, la coloration est proportionnelle à la teneur en carbone organique et suit la loi de Beer. On fait un témoin, ne comprenant que les réactifs, à chaque dosage.

Mode opératoire :

La prise d'essai, comprise entre 0 gr. 050 et 0 gr. 200 est additionnée de bichromate de potassium à 8 % et de 15 cc. d'acide sulfurique concentré. On porte à l'ébullition, 5 minutes exactement, en recouvrant l'erlenmeyer avec un petit entonnoir. On laisse refroidir quelques minutes à l'air libre, et l'on ajoute 50 cc. d'eau distillée. Laisser refroidir, filtrer à froid, amener à 100 cc. dans un ballon jaugé.

La lecture se fait ensuite à l'électrophotomètre. On passe de la teneur en carbone organique à la teneur en matières organiques totales en multipliant le chiffre de carbone trouvé par 1,724 :

$$\text{M.O.T. \%} = \text{C \%} \times 1,724.$$

2° DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ASSIMILABLE

Pour ce dosage, le choix s'est porté sur la méthode de Truog. C'est une méthode très largement utilisée dans le monde entier, elle est simple et rapide, se prête très bien au travail en série et donne de bons résultats avec la plupart des types de sols.

Principe :

La méthode de Truog détermine, d'après son auteur, l'acide phosphorique « facilement assimilable » du

sol. Elle utilise, comme réactif d'extraction, l'acide sulfurique 0,002 N, tamponné à pH3 par addition de 3 grammes de sulfate d'ammoniacque par litre. Elle a l'avantage de donner un filtrat parfaitement clair. D'autre part, la prise d'essai étant de 2 grammes et la quantité de réactif employé de 400 cc., le rapport sol liquide extractif est très faible, 1/200, ce qui évite une refixation éventuelle de l'acide phosphorique sur la prise d'essai.

Mode opératoire :

2 grammes de terre sont agités mécaniquement pendant 1/2 heure avec 400 de réactif extractif. Au bout de ce temps, on filtre. On prélève 50 cc. du filtrat auquel on ajoute 2 cc. d'un réactif molybdique et 3 gouttes de solution chlorhydrique de chlorure stanneux. Le complexe phosphomolybdique formé est réduit avec formation de bleu de molybdène. L'intensité de coloration est proportionnelle à la concentration en acide phosphorique et suit la loi de Beer pour des doses comprises entre 0 et 130 gammas d'acide phosphorique.

3° DOSAGE DU FER LIBRE

Principe :

Le fer libre est extrait par agitation avec une solution d'acide oxalique. On mesure l'intensité de la coloration donnée par le sulfocyanure d'ammonium.

Mode opératoire :

On met en contact 2 grammes de terre fine avec 100 cc. de solution d'acide oxalique à 2 % exactement mesurés. Agiter deux fois 4 heures avec 40 heures de repos entre les deux agitations.

On ajoute alors 10 cc. de solution de citrate d'ammoniacque, on laisse au contact un quart d'heure et on filtre. On prélève 10 cc. du filtrat, on les porte dans une capsule de silice et l'on évapore au bain de sable jusqu'à ce que le résidu soit bien noir. Calciner alors progressivement au moufle jusqu'au rouge sombre. Sortir du moufle avec précaution en couvrant immédiatement le résidu d'un verre de montre.

Prendre par 5 cc. d'eau régale, amener à sec au bain de sable en recouvrant d'un verre de montre. Redissoudre par quelques gouttes de HCl et amener presque à sec, puis, reprendre par 2 gouttes de HCl pur. Ajouter environ 10 cc. d'eau chaude, filtrer dans un ballon jaugé de 50 cc., reprendre 3 ou 4 fois encore par quelques cc. d'eau chaude et finalement amener exactement à 50 cc.

Homogénéiser. Prélever 10 à 25 cc. selon la teneur présumée en fer, introduire dans un ballon de 100 cc. Ajouter 5 cc. d'un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique à 20 % et d'acide nitrique à 10 %. Compléter à 50 cc. et homogénéiser. Ajouter pour finir, 10 cc. de solution de sulfocyanure d'ammonium. Agiter et lire au colorimètre quelques minutes après, l'intensité de la teinte rouge obtenue.

La coloration ne suit pas exactement la loi de Beer et, pour obtenir la teneur en fer libre, on se rapporte à une courbe étalon.

4^o CAPACITÉ D'ÉCHANGE ET CATIONS ÉCHANGEABLES

La méthode choisie pour ces déterminations a été celle préconisée par Peech (Détermination of exchangeable cations and exchange capacity of soils — Rapid micromethods utilizing centrifuge and spectrophotometer — Soil Science 59 - 25-38-1945).

Principe :

Cette méthode, à part quelques modifications de détail, a été suivie dans sa totalité. La marche générale des opérations est la suivante :

On extrait les cations échangeables à l'acétate d'ammonium normal et neutre. Après lavage, à l'alcool à 95°, de l'excès d'acétate d'ammonium, on extrait, à l'aide d'une solution de chlorure de sodium à 10 %, l'ammonium adsorbé. On en détermine la teneur par colorimétrie de la teinte jaune donnée par le réactif de Nessler, et l'on obtient ainsi une mesure de la capacité d'échange.

L'extrait à l'acétate d'ammonium est, d'autre part, évaporé à sec ; la matière organique est détruite par attaque à l'eau régale, suivie d'un chauffage à 400° environ. On reprend ensuite par de l'acide chlorhydrique pour insolubiliser la silice, et le résidu est finalement dissous dans de l'acide nitrique N/10. Tous les cations sont alors dosés dans des parties aliquotes.

Nous allons examiner plus en détail les dosages de la capacité d'échange, du potassium, du sodium, du magnésium et du manganèse, qui sont faits par colorimétrie. Le dosage du calcium échangeable s'effectue par volumétrie, selon la méthode habituelle.

EXTRACTION DES CATIONS ET DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE :

On place dans une allonge de verre de 300 cc., 25 grammes de terre que l'on épuise par 250 cc. de solution normale et neutre d'acétate d'ammonium. La percolation, pour être complète, doit au moins durer 3 heures et il est bon de vérifier, sur les dernières gouttes du percolat, l'absence de réaction avec l'oxalate d'ammonium. L'extrait est recueilli dans un becher de 250 cc., évaporé à sec, et servira à la détermination des cations échangeables.

Laver ensuite le sol resté dans l'allonge avec de petites portions d'alcool à 95°, en laissant bien égoutter entre chaque addition. Quand on a recueilli environ 150 cc. de filtrat alcoolique, appliquer à l'extrémité de l'allonge une légère succion à la trompe pour entraîner les dernières traces d'alcool.

Recommencer alors à épuiser le sol restant dans l'allonge par environ 250 cc., ajoutés par petites portions, de solution de chlorure de sodium à 10 % légèrement acide (0,005 N en acidité). Quand la filtration est terminée, transvaser l'extrait au chlorure de sodium dans une fiole jaugée de 500 cc., amener au trait de jauge avec de l'eau distillée, et bien mélanger. Prélever 1 cc. de cette solution dans un erlenmeyer de 125 cc. bien sec, ajouter 45 cc. d'eau, 1 cc. de solution de tartrate de sodium à 10 % et 2 cc. de réactif de Nessler, en agitant bien après chaque addition.

On mesure, 25 minutes après, l'intensité de la teinte jaune obtenue, à l'électrophotomètre. La courbe ob-

tenue est conforme à la loi de Beer entre 0 et 270 gammas d'azote ammoniacal.

DÉTERMINATION DES CATIONS ÉCHANGEABLES :

Après évaporation de l'extrait à l'acétate d'ammonium, on laisse refroidir et l'on détruit la matière organique et les sels d'ammonium par deux attaques successives par l'eau régale, à chaud. On évapore à sec et l'on chauffe ensuite vers 400° pendant 15 minutes environ pour terminer l'expulsion des matières organiques et des sels d'ammonium.

Après refroidissement, traiter le résidu par 3 cc. d'acide chlorhydrique au demi, évaporer à sec, et continuer à chauffer 15 minutes de plus pour déshydrater et insolubiliser la silice. Refroidir, reprendre par 12,5 cc. de NO_3H N/10 en frottant bien les parois du becher avec un agitateur à bout de caoutchouc pour bien mettre tout le résidu en suspension. Filtrer, on a ainsi une solution que l'on désigne sous le nom de solution A, et dont 1 cc. correspond à 2 grammes de sol.

Avant d'effectuer la détermination du calcium et du magnésium, il est nécessaire d'éliminer le manganèse, le fer, l'aluminium et le phosphore. Le potassium, le sodium et le manganèse, au contraire, peuvent être dosés sur des parties aliquotes de la solution A.

Pour séparer les métaux gênants, on prélève 2 cc. de solution A que l'on introduit dans un tube à essai en Pyrex, jaugé à 15 cc. On ajoute 3 cc. d'eau et 2 cc. d'acétate de sodium à 10 %. On agite, on ajoute 1 cc. de soude N/10 et l'on agite à nouveau. On place le tube dans un bain-marie à 95°, on ajoute 1 cc. d'eau de brome, et l'on fait tourner le tube entre les mains pour bien homogénéiser le contenu. On laisse environ 2 heures à 95° pour bien flocculer le bioxyde de manganèse et chasser l'excès de brome.

Au bout de ce temps, on ajoute 2 cc. de solution de chlorure d'ammonium à 25 %, et on continue le chauffage au bain-marie pendant 15 minutes de plus. On ajoute à ce moment 1 goutte de solution aqueuse de rouge de méthyle à 0,02 % et si la coloration de l'indicateur persiste, indiquant par là que tout le brome en excès a été chassé, on retire le tube du bain-marie, et après refroidissement on y ajoute 0,5 cc. d'ammoniaque 0,6 N. On amène alors au trait de jauge à 15 cc. avec de l'eau distillée, on agite soigneusement et l'on reporte le tube au bain-marie à 80°, 5 minutes de plus, pour bien flocculer le précipité. On filtre, le filtrat étant désigné sous le nom de solution B.

Sur 10 cc. du filtrat, on dose le calcium par volumétrie et l'on garde le filtrat de l'oxalate de calcium pour y doser le magnésium.

DÉTERMINATION DU MAGNÉSIMUM ÉCHANGEABLE :

Principe :

Le magnésium est précipité par la 8-hydroxyquinoléine. Le précipité est centrifugé et lavé. On le dissout ensuite dans de l'acide chlorhydrique dilué et l'on fait une coloration de l'hydroxyquinoléine avec un réactif spécifique des phénols. L'intensité de la coloration bleue obtenue est mesurée à l'électrophotomètre.

Mode opératoire :

Introduire 10 cc. du filtrat du calcium dans un tube de centrifugeuse. Placer le tube au bain-marie à 70°

de centrifugeuse. Placer le tube au bain-marie à 70°, et ajouter 0,8 cc. de solution alcoolique à 2 % de 8-hydroxyquinoléine. Agiter, et ajouter ensuite 0,4 cc. d'ammoniaque concentrée. Agiter vigoureusement pendant 1 minute au moins. Rincer l'agitateur avec quelques gouttes d'eau et replacer le tube au bain-marie pendant 10 minutes encore. On laisse ensuite reposer une nuit.

Laver ensuite le précipité en ajoutant doucement le long de la paroi du tube 0,5 cc. d'alcool à 95°. Centrifuger ensuite 15 minutes à 2.000 tours/minute, soustraire avec précaution les 2 ou 3 cc. qui surnagent, et décanté soigneusement, en essuyant les bords du tube avec un peu de papier-filtre. Ajouter alors 5 cc. d'acétate d'ammonium ammoniacal, bien agiter pour mettre le précipité en suspension, ajouter encore 0,5 cc. d'alcool à 95° le long du tube et centrifuger 15 minutes. Décanté le liquide surnageant, avec les mêmes précautions que la première fois, et répéter le lavage une fois encore. Décanté et dissoudre ensuite le précipité dans 4 cc. d'acide chlorhydrique 0,5 N, diluer à 13 cc. avec de l'eau, boucher et agiter. Transférer une partie aliquote de 2 cc. dans un ballon jaugé de 50 cc., ajouter 35 cc. d'eau, 5 cc. de solution de carbonate de sodium à 20 % et 3 cc. de réaction des phénols, en mélangeant bien après chaque addition. Placer le ballon dans l'eau bouillante pendant 1 minute, l'enlever du bain-marie, laisser reposer 25 minutes. Laisser ensuite refroidir, amener au trait de jauge et passer au colorimètre.

La courbe-étalon obtenue suit la loi de Beer entre 0 et 70 gammas de magnésium dans la partie aliquote prise pour le dosage.

DETERMINATION DU POTASSIUM ECHANGEABLE :

Principe :

Le dosage colorimétrique du potassium est basé sur la réaction colorée que donne le cobalt (du précipité de cobaltinitrite) avec le sel nitroso-R (sel disodique de l'acide 1 nitroso-2 hydroxy 3-6 - naphthalène disulfonique).

La coloration suit la loi de Beer entre 0 et 700 gammas de potassium dans la prise d'essai.

Mode opératoire :

On introduit 1 cc. de solution A (correspondant à 2 grammes de sol) dans un tube de centrifugeuse jaugé à 10 cc. On ajoute 2 cc. d'acide nitrique N/10, puis 1 cc. de solution aqueuse à 20 % de cobaltinitrite de sodium. On mélange bien avec un agitateur que l'on rince ensuite avec 0,5 cc. d'acide nitrique N/10. On bouche le tube et on le laisse reposer au réfrigérateur à 10° pendant la nuit.

Le lendemain, on ajoute à chaque tube 4 cc. d'alcool à 70°. On mélange bien avec un agitateur et l'on rince celui-ci avec 0,5 cc. d'alcool à 70°. On centrifuge 15 minutes à 2.000 tours/minute, on décante ensuite le liquide surnageant en laissant égoutter quelques minutes le tube incliné à 45° sur du papier filtre. On reprend alors le précipité par 4 cc. d'alcool à 70°, on agite bien, en rinçant l'agitateur avec 0,5 cc. d'alcool à 70°. On centrifuge 5 minutes à 2.000 tours/minute, on répète la décantation, et l'on fait un nouveau lavage avec 4 cc. d'alcool à 70°, suivi d'une centrifugation de 5 minutes à 2.000 tours.

On décante l'alcool surnageant en faisant égoutter soigneusement le tube, on essuie les bords du tube

avec un peu de papier filtre et l'on reprend le précipité par 5 cc. d'acide sulfurique 2/N. On porte ensuite le tube au bain-marie à 70° jusqu'à dissolution complète du précipité, on le sort ensuite de l'eau et l'on complète à 10 cc. avec de l'eau distillée. On prélève 1 cc. de cette solution que l'on porte dans une fiole jaugée de 25 cc., on ajoute 15 cc. d'eau, puis successivement, 1 cc. de solution à 5 % de pyrophosphate de sodium, puis 1 cc. de solution 2,5 N d'acétate de sodium, et enfin 2 cc. de solution aqueuse à 0,5 % de sel nitroso-R, en agitant après chaque addition. On complète au trait de jauge, on agite bien, et l'on passe au colorimètre 20 minutes après.

DETERMINATION DU SODIUM ECHANGEABLE :

Principe :

Le sodium est précipité à l'état d'acétate triple de sodium, d'uranyle et de magnésium. Le précipité est lavé, centrifugé, et dissous dans quelques cc. d'eau. On mesure ensuite la coloration donnée par le sel d'uranium avec l'acide sulfosalicylique.

Mode opératoire :

Introduire 2 cc. de solution A dans un tube de centrifugeuse jaugé à 10 cc. Ajouter 5 cc. de réactif précipitant et agiter vigoureusement pendant 1 minute. Rincer l'agitateur avec 0,5 cc. de réactif précipitant, agiter 1 tube pour bien mélanger et laisser au bain d'eau à 15° pendant 1 heure et demie. Centrifuger ensuite 15 minutes à 2.000 tours/minute, décanté, laisser égoutter plusieurs minutes. Laver le précipité avec 4 cc. d'alcool à 95°, centrifuger 5 minutes à 2.000 tours. On décante et répète ce lavage une seconde fois. L'alcool surnageant est ensuite éliminé et on laisse égoutter le tube soigneusement. On évapore les dernières traces d'alcool en portant le tube quelques instants au bain-marie bouillant, on dissout ensuite le précipité dans quelques cc. d'eau, on amène au trait de jauge et l'on agite pour que la dissolution soit complète.

Porter 5 cc. de cette solution dans un becher bien sec, ajouter 5 cc. d'eau, puis 1 cc. de solution 0,35 N d'acide sulfosalicylique, et 1 cc. de solution à 10 % d'acétate de sodium. Bien agiter entre chaque addition et colorimétrer 15 minutes après.

La coloration ne suit pas exactement la loi de Beer, et l'on se rapporte à une courbe étalon pour calculer les résultats.

DETERMINATION DU MANGANESE ECHANGEABLE :

Principe :

Le manganèse présent est oxydé, en milieu phosphorique, par le périodate de sodium. On obtient ainsi un permanganate dont on mesure la coloration rose.

La coloration obtenue suit la loi de Beer entre 0 et 250 gammas de manganèse dans la prise d'essai.

Mode opératoire :

Porter 3 cc. de la solution A dans un tube à essai jaugé à 11 cc. Ajouter 1 cc. d'acide phosphorique à 85 %, amener au trait de jauge avec de l'eau et agiter. Placer le tube dans un bain-marie à 95°, ajouter environ 50 milligrammes de périodate de sodium, bien mélanger avec un agitateur, et laisser au bain-marie à cette température pendant une heure pour s'assurer du complet développement de la couleur.

Retirer du bain-marie, refroidir, compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée, agiter et colorimétrer.

RECHERCHE AGRONOMIQUE de MADAGASCAR



INSPECTION GÉNÉRALE DES SERVICES AGRICOLES

RECHERCHE AGRONOMIQUE DE MADAGASCAR

N° 1

COMPTE RENDU 1952