

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

1^{ère} partie

par

B. DABIN*

Avec la collaboration de **J. C. Brion****
et des techniciens du laboratoire des sols de Bondy***

Introduction

En raison du très grand nombre d'échantillons de sol devant être analysés chaque année au laboratoire de pédologie de Bondy, et de la diversité des dosages demandés sur ces échantillons, la réalisation de dosages automatiques est devenue une nécessité.

A côté de techniques déjà connues, telles que la photométrie de flamme ou la complexométrie avec titrateur automatique, permettant en particulier les dosages des ions alcalins et alcalino-terreux (Na - K - Ca - Mg), il est apparu que l'emploi d'un autoanalyseur "Technicon" serait d'une grande utilité pour d'autres dosages pouvant être exécutés par colorimétrie, à savoir : le phosphore sous ses différentes formes, l'azote, le carbone, l'aluminium, le fer, le titane, le manganèse, la silice, etc., ceci pour les dosages qui sont réalisés couramment, mais d'autres éléments peuvent être également dosés.

Différents articles seront successivement consacrés aux divers dosages. Dans le présent numéro sont étudiées les méthodes de dosage suivantes :

Azote total (KJELDAHL)
Phosphore sous différentes formes
 Phosphore total (nitrique)
 Phosphore assimilable (TRUOG)
 Formes du phosphore (CHANG et JACKSON).

* Directeur de recherches O.R.S.T.O.M., S.S.C., Bondy.

** Technicien au S.S.C. Bondy.

*** J. VERDONI, D. MOREAU, M. RATOVO.

Un second article sera consacré aux dosages suivants :

Analyse totale triacide : Fer, Aluminium, Titane
Fer total (attaque chlorhydrique)
Fer libre (méthode DEB).

Toutes ces méthodes sont déjà mises au point, et ont été présentées aux divers colloques "Technicon" en 1965 (Automation en chimie analytique) à New-York, Paris, Francfort, Rome et Londres.

Un troisième article sera consacré aux dosages du calcium, du magnésium, de la silice, et de divers autres éléments. Les mises au point sont actuellement en cours.

Automation complète des analyses

L'appareillage "Technicon" peut permettre en principe une automation complète de l'analyse en partant d'échantillons solides, et en effectuant la "minéralisation" en continu. Cette automation peut être envisagée dans le cas d'une technique simple de minéralisation conduisant à de multiples dosages (cas des produits végétaux).

Dans le cas du sol, il existe autant de techniques de minéralisation ou d'attaques du sol que d'éléments ou de formes d'éléments à doser ; par ailleurs, ces attaques ou cette minéralisation sont conventionnelles et généralement standardisées : leur automation amènerait à repenser en totalité l'analyse des sols. Il n'est pas impossible que l'on y parvienne dans l'avenir, mais, pour le présent, il semble préférable de se limiter à l'automation "des dosages" en conservant les techniques manuelles de minéralisation.

Cependant, la sensibilité des dosages et les faibles quantités de solution nécessaires, ont permis d'opérer sur des quantités beaucoup plus faibles d'échantillons, d'où un gain de temps considérable dans les minéralisations. En raison des multiples dosages pouvant être effectués par l'auto-analyseur, et de la facilité très grande de passer d'un dosage à un autre, une petite équipe de techniciens peut alimenter aisément un autoanalyseur fonctionnant en continu.

Rappel du fonctionnement de l'autoanalyseur

L'ensemble autoanalyseur fonctionnant à Bondy se compose de :

1 - Un distributeur d'échantillons,

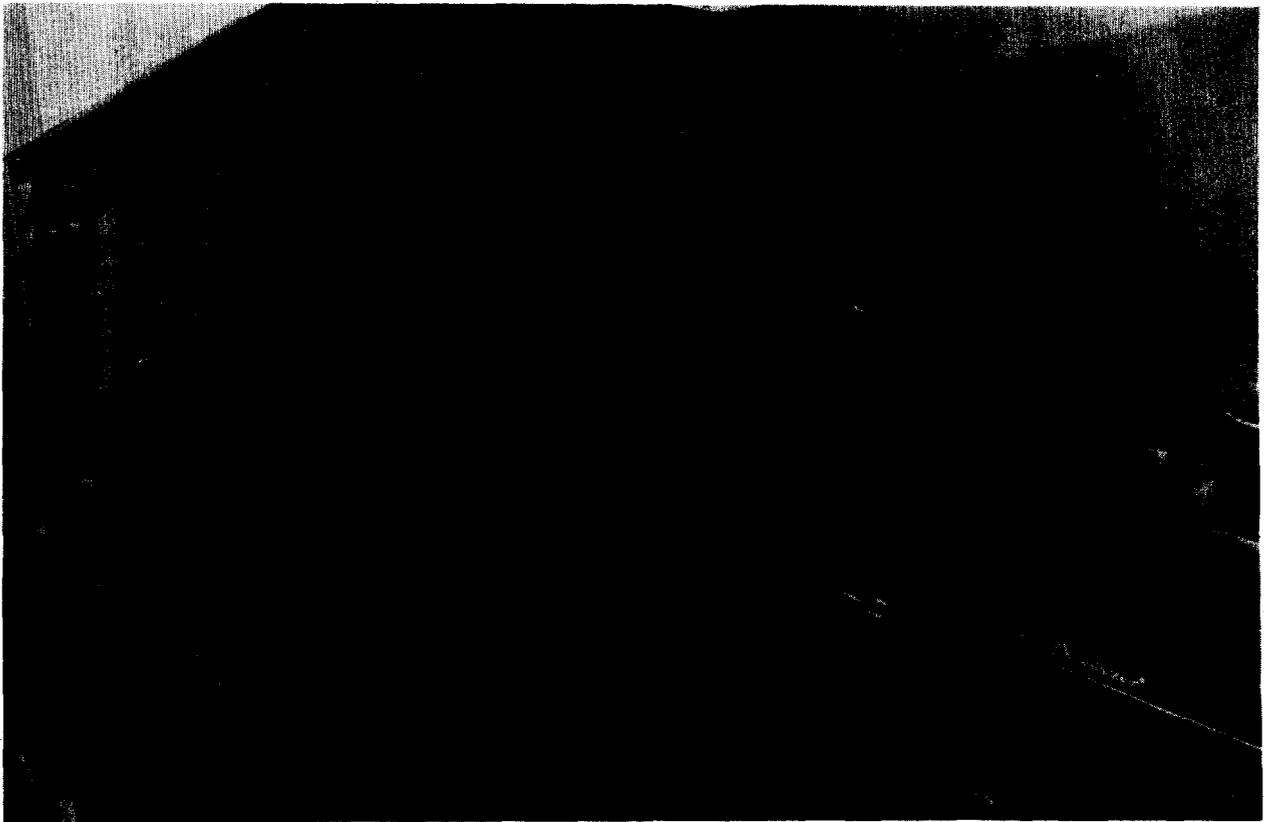
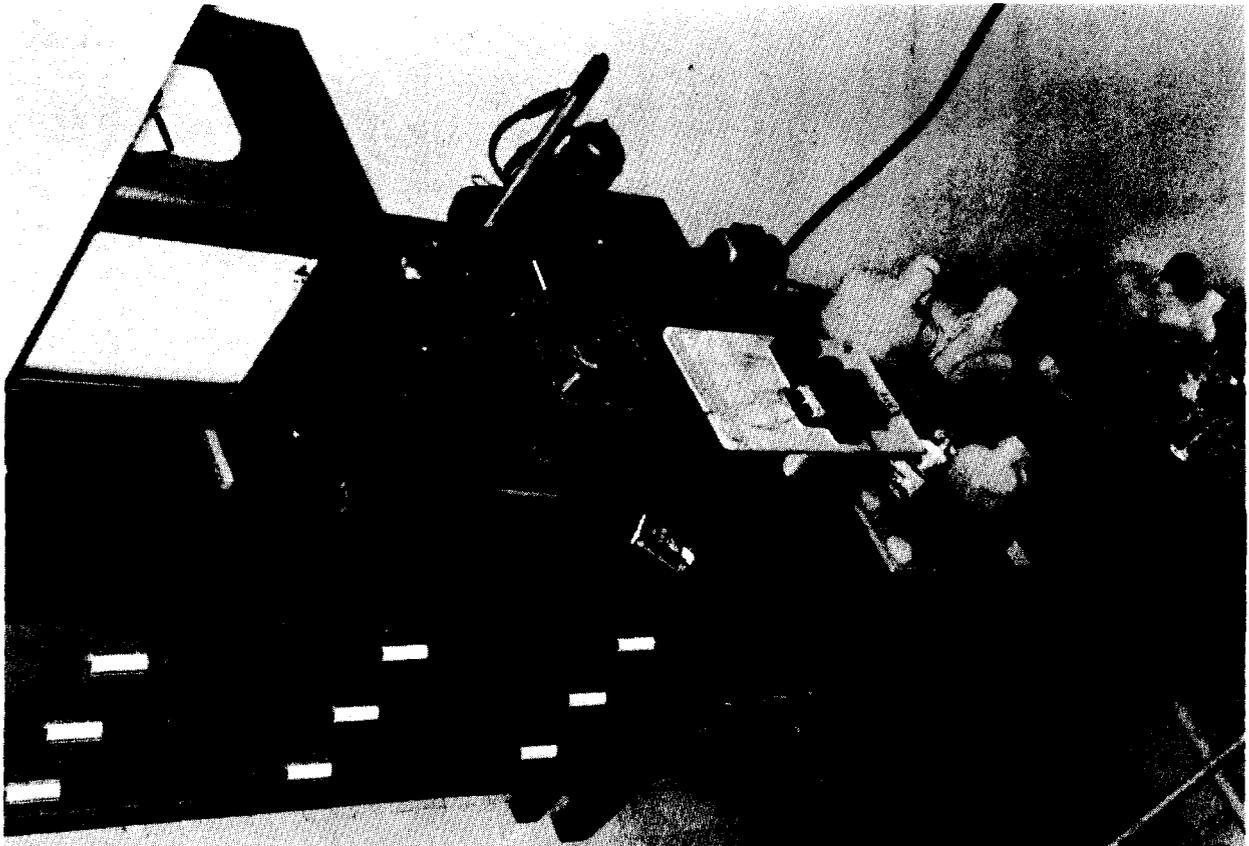
comprenant un plateau circulaire avec quarante godets de 2 ml ou 8 ml contenant les solutions à doser ; ce plateau peut tourner à des vitesses variables de 10 à 60 échantillons à l'heure. Une micro-pompe plonge alternativement dans les différents godets ; entre deux godets, la micropompe plonge dans une cuve contenant un liquide de lavage.

2 - Une pompe proportionnante,

constituée par des cylindres, entraînés par une chaîne, et qui écrasent dans leur mouvement des tubes de polyvinyle ; ces tubes sont calibrés, et il se produit une aspiration permettant de pomper des liquides divers avec un débit continu, dont l'intensité est proportionnelle au diamètre du tube. Les divers tubes de pompe sont placés côte à côte sur un plateau ; ils peuvent pomper en même temps les diverses solutions nécessaires aux dosages, avec des débits variables, dont les rapports correspondent aux proportions dans lesquelles les réactifs doivent être mélangés pour obtenir les réactions désirées. A la sortie de la pompe, les tubes se trouvent réunis par des raccords en "T" ou des "cactus" de verre à deux ou trois branches, permettant le mélange des solutions dans des spirales de verre reliées entre elles par des joints de polyvinyle, et dont le montage d'ensemble constitue le "Manifold".

En plus des différents tubes prélevant des liquides, un tube pompe de l'air, ce qui permet de sectionner le courant liquide, dans les bobines de mélange, par des bulles d'air distantes les unes des autres d'une dizaine de centimètres ; ces bulles d'air empêchent les mélanges entre les différentes solutions à doser et facilitent l'homogénéisation des divers réactifs.

Vue d'ensemble de l'autoanalyseur.



Enregistreur.

3 - Bobines de délai et bain-marie.

Lorsque toutes les solutions de réactif ainsi que la solution à doser ont été mélangées, un certain délai est parfois nécessaire pour que la réaction colorée se développe, cette réaction ne se produit parfois qu'à chaud. Le liquide passe alors dans une très longue bobine spirale et peut y séjourner jusqu'à huit ou dix minutes ; cette bobine spirale peut être plongée dans un bain-marie à température constante.

4 - Colorimétrie.

En sortant des bobines de mélange ou de la bobine de délai, le liquide passe dans une cuve de colorimétrie ; il se produit d'abord un débullage, puis le liquide passe dans une microcuve placée sur le trajet d'un faisceau lumineux monochromatique, et il est ensuite évacué à l'extérieur de la cuve, pendant que le courant liquide continu amène les autres fractions à doser.

5 - Enregistreur

Les variations d'intensité de coloration à l'intérieur de la cuve sont mesurées par des cellules reliées à un enregistreur qui inscrit sur un rouleau de papier la variation du % de transmission. Il en résulte une série de pics dont le sommet correspond à la mesure à effectuer et dont le creux se situe au moment du lavage entre deux échantillons successifs.

Des solutions standard correspondant à des quantités connues d'élément, sont passées préalablement, et une courbe d'étalonnage est réalisée en fonction des pics enregistrés ; cette courbe sert à déterminer par comparaison les teneurs en éléments dans les différentes solutions à doser.

Utilisation pratique de l'autoanalyseur

Les différents réactifs servant aux dosages sont préparés à l'avance et conservés dans de grands flacons de polyvinyle de 2 à 4 l (il est préférable de ne pas changer les solutions au cours d'un dosage). Les solutions standard sont également préparées à l'avance et peuvent servir à de nombreux dosages.

Solutions standard et solutions à doser sont versées dans les petits godets du plateau distributeur ; les solutions à doser sont changées à chaque tour de plateau ; les solutions standard restent en place dans les grands godets, et permettent ainsi de vérifier la fidélité de la mesure.

Généralement, on effectue un seul type de dosage dans une journée ; le montage du "manifold" et le réglage de l'appareil prennent environ une heure le matin (lavage à l'eau, puis avec les réactifs et la solution de lavage, enfin établissement et réglage de la gamme standard). Ensuite, compte-tenu du passage des standards, les analyses s'effectuent à la moyenne d'environ 25 à l'heure soit de 10 h à 17 h en continu, 175 dosages dans une journée normale (cas de 30 dosages à l'heure). Il faut ensuite laver à nouveau avec de l'eau avant d'arrêter l'appareil.

Tous les "manifold" correspondant aux dosages des divers éléments (N, P, Fe, Al, etc..) sont montés à titre permanent sur des plateaux. Ces plateaux s'adaptent sur la pompe proportionnante d'une façon très simple et très rapide ; après usage, ils sont rangés dans un meuble à tiroirs.

1 - DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DANS LES SOLS PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL

Avec la collaboration technique de **J. Verdoni et J. C. Brion**

1.1 - Introduction

Le dosage de l'azote total dans les sols par la méthode de KJELDAHL est pratiqué depuis très longtemps dans tous les laboratoires de recherches agronomiques. Cette méthode d'extraction donne satisfaction ; les résultats, sans être d'une très grande précision, sont suffisamment reproductibles pour convenir à l'analyse des sols.

Le principe en est le suivant :

Le sol est attaqué à l'ébullition par l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur ; la totalité de l'azote organique est transformée en sulfate d'ammoniaque. C'est l'ion ammonium qui est ensuite dosé, la petite quantité d'ion nitrique existant dans le milieu n'apportant pas d'erreur appréciable dans le dosage.

1.2 - Principe des divers dosages de l'ammoniaque dans les extraits

1.2.1 - DOSAGE PAR DISTILLATION

Le dosage de l'ammoniaque est effectué généralement par distillation, après neutralisation par la soude concentrée. L'ammoniaque est recueillie dans l'acide borique, puis dosée par l'acide sulfurique titré. Ce dosage est assez long, l'appareillage pour la distillation avec entraînement de vapeur est assez compliqué, et son utilisation s'avère parfois dangereuse.

1.2.2 - DOSAGE PAR COLORIMÉTRIE

Pour rendre rapide et automatique le dosage de l'ammoniaque, on peut utiliser la colorimétrie.

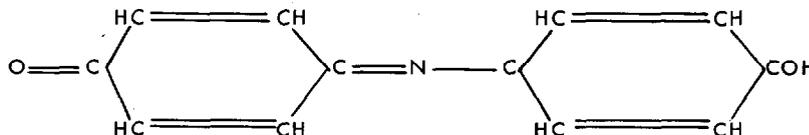
Méthode de NESSLER

Sur les produits végétaux ou sur certains liquides biologiques riches en azote, le réactif de NESSLER a été parfois utilisé avec succès. Dans le cas des sols, la quantité d'azote à doser peut être souvent très faible, et les ions gênants, alcalino-terreux ou métalliques, en très grande quantité. Divers essais effectués par des auteurs américains et russes avec le réactif de NESSLER ont montré que dans le cas de faibles concentrations en ammonium, le réactif de NESSLER ne convenait pas, car la couleur propre du réactif est jaune, et se confond avec celle du complexe ammoniacal que l'on désire mesurer ; de même, la couleur de ce complexe est affectée négativement par les sesquioxides, les sulfites, le magnésium et, partiellement, par le calcium ou d'autres ions. L'addition de sel de Seignette n'empêche pas toujours une opalescence de se produire. Enfin, ce réactif est long à préparer, et les produits (iodure mercurique) sont très toxiques.

Méthode de BERTHELOT

Une autre méthode préconisée est la réaction produite par le mélange "phénate + hypochlorite" en milieu alcalin sur l'ammonium. Cette réaction est très ancienne et a été découverte il y a cent ans par BERTHELOT.

Sous l'action de l'hypochlorite ou de l'hypobromite, deux noyaux phénol fixent un atome d'azote, pour donner l'indophénol :



Il se produit une coloration bleue, dont l'intensité est en raison directe de la proportion d'indophénol et de l'azote qu'il renferme. Avec l'hypochlorite, la réaction est sensible à la température ; avec l'hypobromite, elle se fait à froid. Ces deux oxydants sont spécifiques et ne peuvent être remplacés par aucun autre.

TURCHIN (1960) a trouvé que l'opalescence du réactif de NESSLER dans les extraits de sol ne se produit pas avec la méthode à l'indophénol. Par contre, l'action des oxydes métalliques et des ions alcalino-terreux donne une coloration verdâtre diminuant la sensibilité, d'où la nécessité d'emploi du sel de Seignette. De toutes façons, la méthode au "phénate + hypochlorite" n'est pas utilisée manuellement, car la coloration est très instable en fonction du temps, de la température, de l'ordre d'addition des réactifs, etc... SHAKONDE et KOROLEVA (1964) ont pallié ces inconvénients en remplaçant l'hypochlorite par l'hypobromite dont l'action est plus rapide.

L'utilisation de l'autoanalyseur Technicon, permet des conditions opératoires très constantes, au point de vue température, temps de réaction, addition des réactifs, et fournit ainsi des résultats précis et reproductibles même avec l'emploi de l'hypochlorite.

1.3 - Mise au point de la méthode de dosage de l'azote total des sols

1.3.1 - ÉLIMINATION DES IONS GÊNANTS

Les dosages d'ammonium effectués antérieurement ont été réalisés sur des liquides ne contenant qu'une proportion faible d'ions gênants, tels que Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} .

L'attaque KJELDAHL sur les sols, surtout des sols tropicaux particulièrement riches en oxydes, libère de faibles quantités d'ammonium et des proportions considérables d'ions gênants (Al, Fe, Ti, Ca, etc...). Le passage du milieu acide en milieu alcalin provoque des précipités volumineux, incompatibles avec toute colorimétrie. Il convient en premier lieu d'empêcher cette précipitation. CHARLOT (1961) conseille l'emploi d'une solution de tartrate de sodium et potassium, à la concentration d'environ 60 %.

Après divers tâtonnements, nous nous sommes arrêtés à une solution contenant 15 % de tartrate et 5 % de citrate de sodium. Dans ces conditions opératoires, aucune précipitation d'oxydes ne se produit.

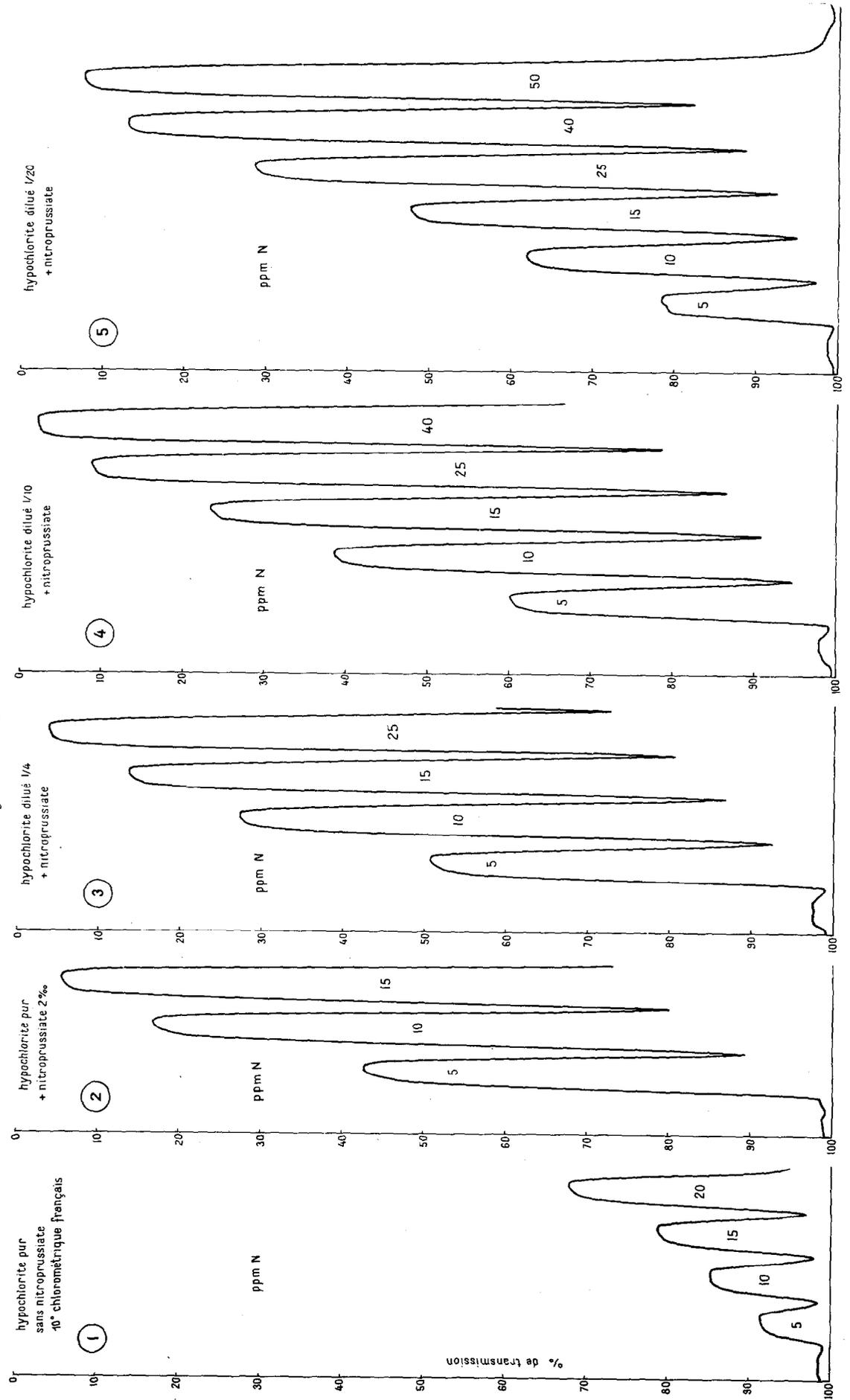
1.3.2 - PRÉPARATION D'UNE SOLUTION DE BASE

Pour étudier cette action des ions métalliques, nous avons fabriqué une solution de base contenant 1500 ppm de fer et 1500 ppm d'alumine. Cette solution contient également le catalyseur (mélange de sulfate de potassium et de sélénium) et une concentration en acide sulfurique de 125 ml par litre. Ces concentrations correspondent à une attaque KJELDAHL de 1 g de sol par 5 ml d'acide sulfurique concentré. Après attaque, le liquide est dilué à 40 ml directement dans le matras.

Pour 1 g de sol, nous avons une concentration acide de 12,5 %. Quant à la solution de base, elle correspond à 60 milligrammes de fer et à 60 milligrammes d'aluminium dans 40 ml, soit à 6 % de fer et 6 % d'alumine par rapport au sol, quantités pouvant être considérées comme moyennes (dans le cas de sols beaucoup plus riches en oxydes, l'attaque KJELDAHL peut se faire sur 0,500 g).

Figure 1

Ammonium - Courbes standard d'enregistrement pour un prélevement de 0,8 ml. minute
gammes étalon dans la solution de base



1.3.3 - RÉALISATION DU MANIFOLD ET SENSIBILITÉ DE LA RÉACTION

Pour éliminer au maximum les ions gênants, le procédé consiste à diluer le plus possible la solution d'attaque dans le liquide complexant, tout en conservant une sensibilité suffisante au dosage.

Dans les premiers essais, la solution d'attaque (1 g de sol dans 40 ml d'acide sulfurique 12,5 %) a été diluée cinq fois, soit 0,8 ml/minute d'extrait, mélangé à 3,9 ml/minute de solution de (tartrate + citrate) dans de la soude N. L'extrait ayant une acidité légèrement inférieure à 5 N, le mélange se trouve neutralisé, et aucun précipité d'hydroxydes ne se produit, ni sur la solution de base, ni sur les divers extraits de sols.

Une gamme de solutions standard d'ammoniaque a été fabriquée contenant : 1, 2, 3, 5, 10, 15, 25, 40, 50 ppm de N, correspondant, pour 1 g de sol, à l'intervalle 0,04 ‰ à 2 ‰ N. Ces solutions sont fabriquées à partir de sulfate d'ammonium **dans la solution de base**

Les premiers essais ont été réalisés avec le manifold suivant :

échantillons	0,8 ml/minute
tartrate (sodium et potassium) 15 %	} 3,9 ml/minute
citrate (sodium) 5 %	
soude N	
hypochlorite à 10° chlorométrique français	} 0,8 ml/minute
soude 1,5 N + phénol 89 g/l	} 1,6 ml/minute

Dosage effectué à 25°, filtre 625 m μ - 30 échantillons à l'heure.

La sensibilité de la réaction s'est avérée insuffisante (5 ppm minimum) (voir figure 1, graphique 1).

1.3.4 - ÉTUDE DE LA SENSIBILITÉ OPTIMUM

1.3.4.1 - Action du nitroprussiate de soude

A ce manifold, il a été rajouté un tube de 0,6 ml/minute prélevant une solution de nitroprussiate de sodium à la concentration de 2 g par litre.

La sensibilité de la réaction a été multipliée sept fois, c'est-à-dire qu'il a été obtenu un % de transmission de 42 pour une concentration en N de 5 ppm ; par contre, au delà de 15 ppm de N, l'enregistrement devenait impossible (figure 1, graphique 2).

Si cette sensibilité peut être utilisée pour les sols extrêmement pauvres en azote (moins de 0,1 ‰ N), elle ne correspond pas à la majorité des teneurs qui s'échelonnent de 0,5 à 1,5 ‰ N.

1.3.4.2 - Étude de la concentration en hypochlorite de soude

Il a été constaté qu'il suffisait de diluer l'hypochlorite pour obtenir des gammes de sensibilité correspondant aux teneurs en azote à mesurer.

Nous présentons plusieurs enregistrements de gamme standard :

- hypochlorite dilué au 1/4 dans l'eau (figure 1, graphique 3), maximum : 25 ppm N
- hypochlorite dilué au 1/10 dans l'eau (figure 1, graphique 4), maximum : 40 ppm N
- hypochlorite dilué au 1/20 dans l'eau (figure 1, graphique 5), maximum : 50 ppm N.

Pour les dosages courants, c'est cette dernière dilution qui a été retenue. Il faut noter que, dans ce cas, la ligne de base enregistrée à partir de la solution de base (contenant tous les ions gênants) ne diffère que de 1/100 de transmission, de celle obtenue avec l'acide sulfurique seul (125 ml par litre).

Remarque : un inconvénient grave est que les solutions d'hypochlorite sont instables ; il faut parfois modifier la dilution pour obtenir une même gamme standard ; les solutions doivent être conservées au réfrigérateur.

1.3.5 - RÉSULTATS DES ESSAIS

Comparaison entre les dosages de l'ammoniaque à l'autoanalyseur et les dosages par distillation (résultats obtenus avec différentes prises d'échantillon).

Une première série de résultats a été obtenue avec le manifold précédent (p. 341) dont les caractéristiques principales sont rappelées ici :

- prélèvement 0,8 ml/minute (échantillon) ;
- hypochlorite dilué 1/20 (et même davantage), nitroprussiate 2‰.

La majorité des résultats obtenus par distillation et à l'autoanalyseur concordent bien, sauf sur certains types de sol (sols ferrallitiques de République Centrafricaine) où les chiffres sont parfois plus faibles à l'autoanalyseur (tableau 1). L'explication semble être la suivante : si l'on compare une gamme standard d'ammonium, préparée dans l'acide sulfurique seul, et une gamme standard préparée dans la solution de base, nous constatons que la sensibilité est plus faible dans le second cas ; les ions métalliques, même complexés par le tartrate, amènent donc une légère interférence négative ; cette interférence peut donner des résultats trop faibles au cas où les solutions d'extraits de sol sont nettement plus riches en ions métalliques que la solution de base (la richesse en titane est peut-être aussi à incriminer, la solution de base n'en contenant pas).

Pour éliminer cette interférence négative, la prise d'échantillon a été diminuée à 0,32 ml/minute, sans changer les autres quantités de réactifs, ce qui dilue fortement les solutions d'hydroxydes. Les résultats obtenus par cette méthode se rapprochent davantage des résultats chimiques, sauf en un ou deux cas, pour lesquels nous avons dû effectuer un dosage sur 0,5 g de sol pour retrouver exactement le résultat chimique (ainsi les hydroxydes se trouvent encore dilués deux fois).

Cette prise de 0,500 g de sol sera retenue pour tous les sols riches en oxydes et contenant des quantités moyennes d'azote total (1‰). Dans le cas des sols très pauvres en azote total, en particulier des sols sableux, la prise pourra être de 1 ou 2 g, ces sols étant généralement pauvres en oxydes. De toutes façons, les possibilités de modification de la sensibilité en fonction des dilutions d'hypochlorite, permettent d'éliminer toutes les interférences possibles même pour des taux d'azote très bas.

Tableau n° 1
DOSAGE AZOTE TOTAL
Comparaison des résultats.
Dosage de NH₃ par distillation et dosage de NH₃ par autoanalyseur
1^{re} série

Echantillons		Résultats distillation N ‰	Résultats Autoanalyseur Prélèvement 0,8 ml/minute Hypochlorite 1/20 N ‰
D. 499 (Dahomey)	Pin 81	1.19	1.23
	Vid 61	2.13	2.13
	Vid 21	0.69	0.72
D. 515 (Niger)	Ni 23	0.14	0.14
	Ni 44	0.06	0.05
	Ni 21	0.14	0.14
	Ni 41	0.15	0.17
	Ni 44	0.06	0.06
	Ni 331	0.395	0.40
	Ni 416	0.07	0.07
D. 514 (Sénégal)	D 21	0.75	0.67
	D 41	0.95	0.97
	D 51	1.17	1.16
	D 111	1.63	1.67
	D 131	0.8	0.8
D. 541 (Tchad)	KB 1	0.440	0.432
	KL 2	0.190	0.224
	Nm 3	0.210	0.208
D. 543 (Congo Léopoldville)	Plat 4	0.270	0.232
	B. P. 5	0.490	0.544
D. 537	I 6	0.830	0.760
	I 7	0.600	0.640
	III 8	0.480	0.512
(France)	9	1.700	1.776
	10	2.26	2.25
D. 549 (Argentine)	Bale 11	3.55	3.32
	12	1.17	1.24
	13	0.72	0.74
	14	0.41	0.408
	15	3.81	3.79
	Mad 22	2.24	2.33
	23	1.11	1.11
	24	0.34	0.31
	31	0.46	0.51
	32	0.22	0.22
	33	0.29	0.31

Calcul statistique : n = 36 ; r = 0,998

Tableau n° 2
DOSAGE AZOTE TOTAL
Comparaison des résultats.
Dosage de NH₃ par distillation et dosage de NH₃ par autoanalyseur
2° série

Dossier 540 - Origine : République Centrafricaine

Echantillons	Distillation N ‰	Autoanalyseur N ‰			
		Prélèvement 0,8 ml hypochlorite 1/20	Prélèvement 0,42 ml hypochlorite 1/20	Prélèvement 0,32 ml hypochlorite 1/10	Prélèvement 0,32 ml hypochlorite 1/3
		sur 1 g de sol			0,5 g de sol
YB 11	1.045	1.112		1.096	
12	0.455	0.504		0.432	
61	1.065	0.760	1.048	1.032	
111	0.800	0.872		0.860	
121	1.525	1.504		1.532	
141	0.415	0.392		0.380	
161	1.470	1.312	1.400	1.448	
181	1.165	1.072	1.148	1.180	
101	1.105	1.032	0.932	1.032	1.104
131	1.175	1.080		0.952	1.224
151	1.555	1.480		1.492	1.536
191	0.905	0.488	0.552	0.624	0.856
201	1.000	0.616	0.724	0.836	0.976

1.4 - Mode opératoire détaillé

1.4.1 - MINÉRALISATION

Réactifs :

Acide sulfurique concentré (d = 1,84)

Catalyseur

- sulfate de potassium, 200 g

- sélénium en poudre, 10 g

broyer et mélanger

Mode opératoire :

- Opérer sur 1 g ou 0,500 g de sol (broyé finement à 0,2 mm). Placer dans un matras Kjeldahl (volume utile 30 ml).
- Ajouter 1 g de catalyseur et 5 ml d'acide sulfurique.
- Avec 4 billes de verre, chauffer à l'ébullition (plus de 350°), 1 heure après décoloration du liquide, couvrir avec un entonnoir.
- Après refroidissement, laver l'entonnoir et les bords du matras à l'eau distillée et compléter à 40 ml (les matras ont été préalablement jaugés, y compris les billes de verre).
- Après homogénéisation, les solutions doivent être filtrées et conservées en flacons de polyéthylène bouchés.

1.4.2 - DOSAGE

1.4.2.1 - Réactifs pour les solutions étalon

- Préparation de la solution de base :
 - Peser 1,5 g de fer en poudre,
1,5 g d'aluminium en poudre,
12,5 g du mélange catalyseur,
20 g de quartz.
 - Attaquer par 125 ml d'acide sulfurique concentré.
 - Après dissolution complète, diluer à 350 ml, filtrer.
 - Ajouter 20 ml d'eau oxygénée, faire bouillir trois heures (oxydation et élimination d'eau oxygénée en excès).
 - Compléter le volume à 1 litre.
- Solution-mère de sulfate d'ammoniaque :
 - Peser 4,7287 g de sulfate d'ammonium correspondant à 1 mg N par ml.
 - Diluer à un litre.
- Solutions standard :
 - Faire plusieurs solutions standard dans 200 ml de solution de base ;
 - 1 ml de solution-mère dans 200 ml de solution de base = 5 ppm N
 - 2 ml de solution-mère dans 200 ml de solution de base = 10 ppm N
 - 5 ml de solution-mère dans 200 ml de solution de base = 25 ppm N
 - etc..

En réalité, il est utile d'avoir une gamme standard avec les concentrations suivantes en ppm N : 1, 2, 3, 5, 10, 15, 25, 40, 50, soit pour 1 g de sol de 0,04‰ à 2‰ de N.

1.4.2.2 - Réactifs pour analyse

- Hypochlorite 10° chlorométrique français.
 - solution fraîche, à conserver en réfrigérateur
 - solution 1/5, 1/10, 1/20, dans l'eau suivant la sensibilité désirée.
- Solution complexante
 - Soude N/2 = 20 g/litre
 - Citrate de soude 5 % = 50 g/litre
 - Tartrate de soude 15 % = 150 g/litre, dans l'eau.
- Phénate de soude
 - Phénol 89 g
 - Soude 1,5 N = 60 g dans l'eau } 1 litre
- Nitroprussiate de sodium
 - 2 g dans 1 litre d'eau
- Acide sulfurique
 - 125 ml par litre
 - liquide de lavage.

1.4.2.3 - Manifold

Le manifold adopté à la suite des divers essais est le suivant :

Vitesse 30 échantillons à l'heure
Bobine double délai, ou mieux bain-marie à la température ordinaire,
Cuve rectangulaire 8 mm,
Filtres 627 mμ.

On règle d'abord le 100 de l'enregistreur sur l'acide sulfurique ; puis on fait passer un godet du liquide de base, avant la gamme standard. Après le plus fort échantillon de la gamme standard (50 ppm), on place un godet d'acide sulfurique et un godet de liquide de base, avant de passer les solutions à doser.

METHOD AZOTE TOTAL
 Reference Kjeldahl
 Concentration Range 1 à 50 ppm (solution)
 Type Sample Sol 0,5 à 1 g. - 0,04 % à 4 % (sol)

Date 1965
 Signature _____
 Affiliation O. R. S. T. O. M.

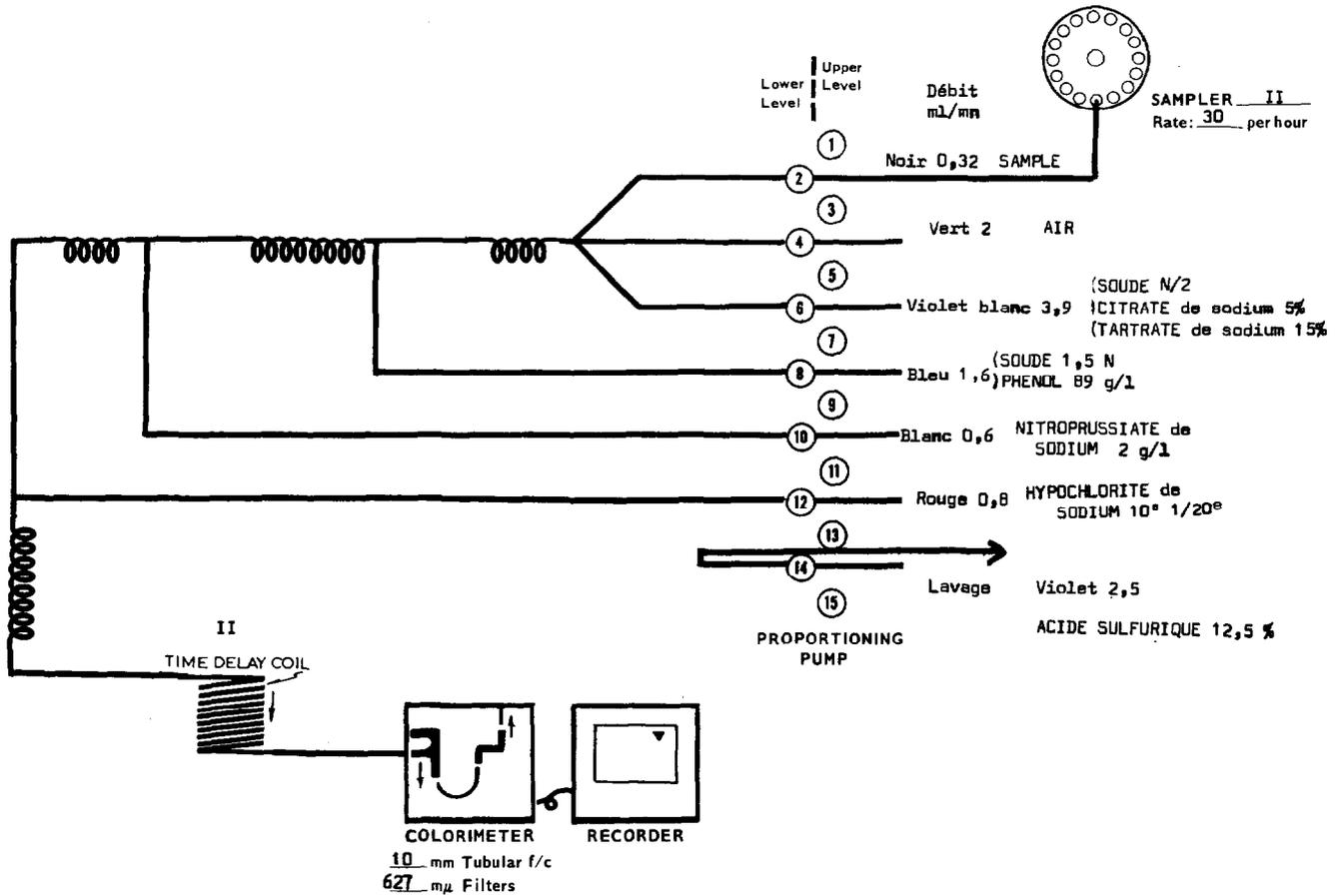
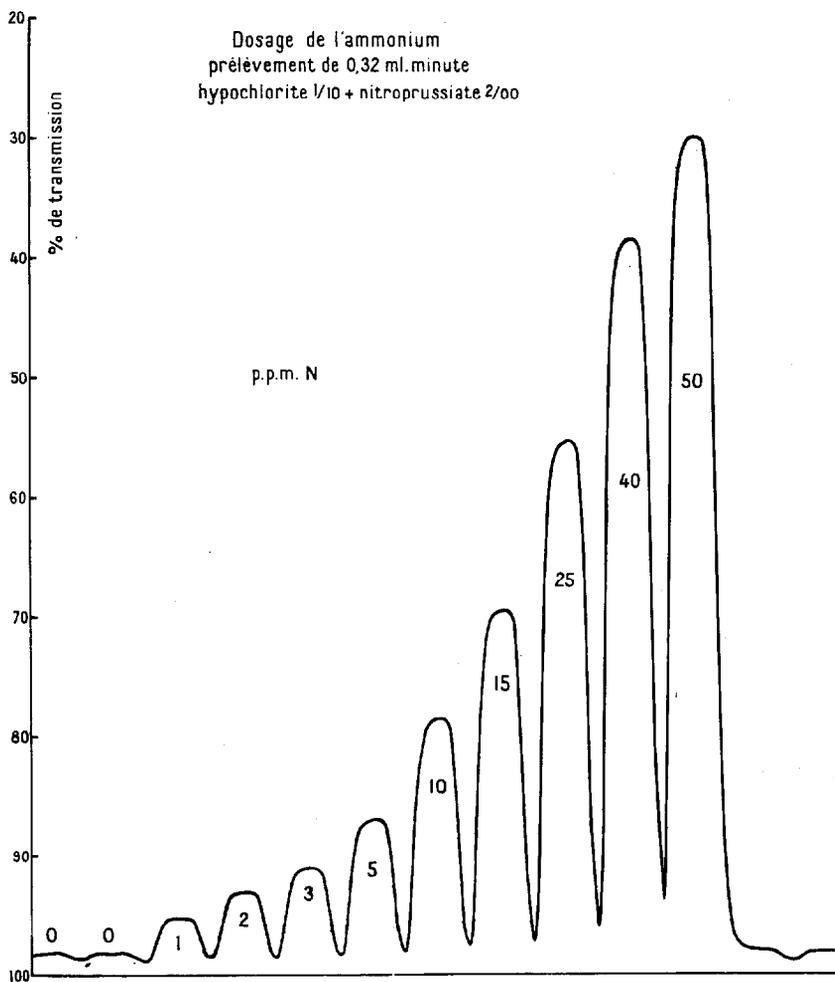


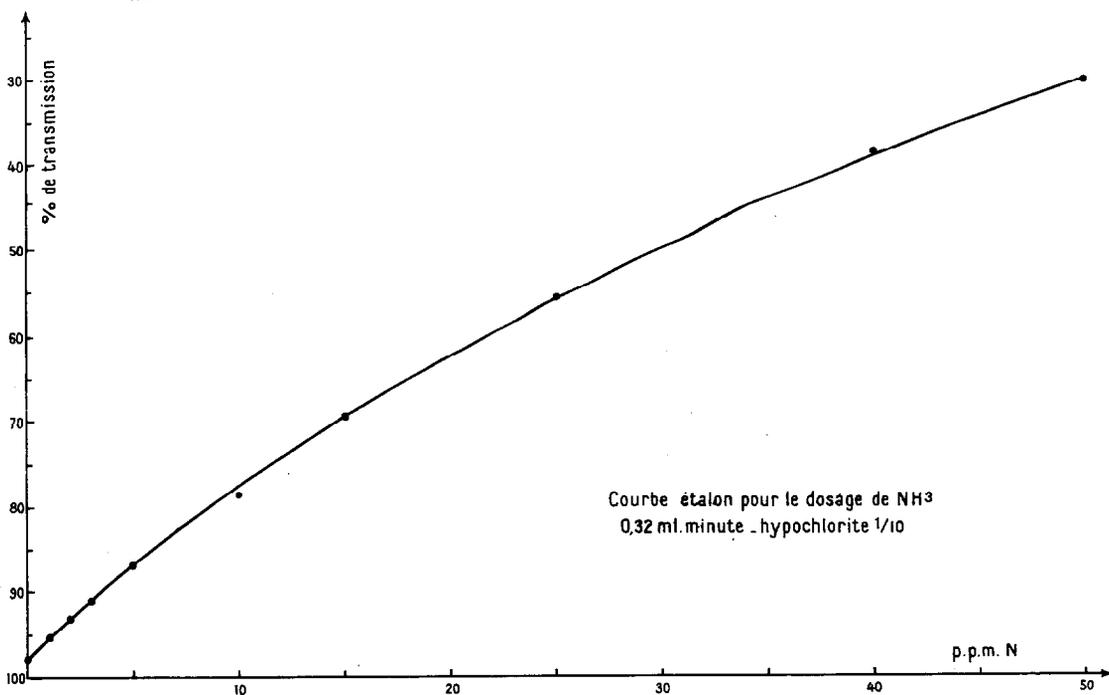
Figure 2

1.5 - Enregistrement graphique de la gamme étalon (fig. 3 a) et courbe de titration de l'azote (fig. 3 b)



a

Figure 3



b

1.6 - Conclusion

Le dosage de l'ammoniaque par l'"autoanalyseur Technicon" a été réalisé pour la première fois sur des extraits de sol obtenus par attaque Kjeldahl. L'interférence des ions gênants (surtout Fe, Al, Ti, Ca) a été éliminée. Le dosage s'est avéré très sensible, très reproductible, beaucoup plus rapide que par l'ancienne technique de distillation.

Les conditions opératoires ont été précisées, de façon que le dosage autoanalyseur et le dosage par distillation donnent des résultats identiques.

1.7 - Bibliographie

DOCUMENTS DE LA SOCIÉTÉ TECHNICON.

BRIEN (Y.E.O.), FIORE (J.) - 1962 - *Ammonia determination by automatic analysis*. Extrait de "wastes Engineering", juillet, 3 p.

SHAKONDE (E.I.), KORELEVA (I.Y.E.) - 1964 - Determination of ammonium nitrogen in soil extracts using indophenol dye. *Soviet Soil Science*. juin, n° 6, p. 609-613.

CHARLOT (G.) - 1961 - *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*. 2ème édition, Masson, 379 p.

BERTHELOT (M.P.) - 1859 - *Répertoire de chimie appliquée*. Paris.

TURCHIN (F.V.) - 1960 - *Determination of nitrogen compounds in soil*. *Agricultural chemical methods of soil investigation*. Izd ANSSSR.

2 - DOSAGE DU PHOSPHORE DANS DIVERS EXTRAITS DE SOL

(avec la collaboration technique de **D. Moreau**).

2.1 - Principe

Le dosage du phosphore est effectué par la méthode céruléomolybdique, qui est basée sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide orthophosphorique et de l'acide molybdique. La réduction du phospho-molybdate s'accompagne d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de phospho-molybdate réduit et par conséquent à la quantité du phosphore présent dans le milieu considéré.

Nous nous sommes basés sur les études de DUVAL (1964), concernant les normes de validité de ce dosage, et nous avons utilisé l'acide ascorbique comme réducteur. L'avantage de la méthode de DUVAL réside dans le fait qu'en milieu sulfurique, pour une acidité finale comprise entre 1 N et 1,65 N, le dosage est pratiquement indépendant des variations d'acidité.

D'autre part, l'excès d'acide ascorbique n'étant pas nuisible, les ions Fe^{+3} provenant du sol, et qui peuvent être dissous par les différents réactifs, se trouvent réduits et ne sont plus gênants pour le développement de la coloration.

2.2 - Dosage du phosphore total

2.2.1 - PAR ATTAQUE NITRIQUE

Le dosage du phosphore total, qui est couramment utilisé pour les sols tropicaux, est effectué par attaque à l'acide nitrique concentré et bouillant. Ce dosage, qui ne donne pas toujours la totalité du phosphore présent dans le sol, est par contre très reproductible, et présente un intérêt agronomique certain dans les sols tropicaux.

2.2.1.1 - Réactifs

- Acide nitrique $d = 1,38$.
- Acide sulfurique (pour toxicologie).
- Réactif sulfomolybdique (réactif A de DUVAL)
 - a - 25 g de molybdate d'ammonium dans 100 ml d'eau,
 - b - 280 ml d'acide sulfurique pur dans 300 ml d'eau
 - refroidir,
 - verser a dans b, compléter à 1 litre,
 - conserver en flacon coloré (normalité 10 N).
 - c - solution d'acide ascorbique,
6 g dans 1 litre.
 - d - solution étalon de phosphore
 - on prépare une solution-mère de 20 γ de P par ml dans de l'acide sulfurique,
phosphate monopotassique = 0,0878 g pour 1 litre d'acide sulfurique
 - on verse 1 ml, 2 ml, 4 ml, 8 ml, 12 ml, 16 ml, 20 ml, 24 ml, 28 ml, 32 ml, de cette solution dans des fioles de 100 ml pour obtenir 20 γ , 40 γ , 80 γ , 160 γ , 240 γ , 320 γ , 400 γ , 480 γ , 560 γ , 640 γ de P dans 100 ml d'acide sulfurique.

2.2.1.2 - Mode opératoire

2.2.1.2.1 - ATTAQUE

- Peser 1 g de terre,
- Placer dans un bécher de 100 ml,
- Ajouter 10 ml d'acide nitrique pur, recouvrir d'un verre de montre,
- Attaquer pendant 5 heures sur plaque chauffante à ébullition lente (éviter l'évaporation),
- Après 5 heures d'attaque, amener à sec (100-105°),
- Le résidu est repris par de l'acide sulfurique N (environ 50 ml),
- Filtrer sur filtre gris durci,
- Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml ; laver bécher et filtre avec l'acide sulfurique N ; compléter à 100 ml avec l'acide sulfurique N.

2.2.1.2.2 - DOSAGE

Cette solution est utilisée directement pour remplir les godets du distributeur Technicon (utiliser les godets de 8 ml). L'analyse peut se faire à la vitesse de 30 à l'heure ou 40 à l'heure.

Le développement de la coloration s'opère dans une double bobine de délai, à 85° centigrade ; on fait refroidir dans une bobine simple avant la colorimétrie.

La colorimétrie s'effectue à 660 m μ .

2.2.1.2.3 - EXÉCUTION DU MANIFOLD

Le réactif sulfomolybdique est de normalité 10 N, il se trouve dilué plus de dix fois.

L'échantillon est de normalité N, on rajoute un tampon sulfurique 1,65 N. La normalité finale se situe entre N et 1,65 N.

Pour 1 g de sol, la quantité de P dosée s'échelonne de 20 à 640 ppm.

METHOD PHOSPHORE TOTAL

Reference Nitrique

Concentration Range 20-ppm à 640 ppm P (1 g. de sol.)

Type Sample Sol

Date 1965

Signature _____

Affiliation D. R. S. T. O. M.

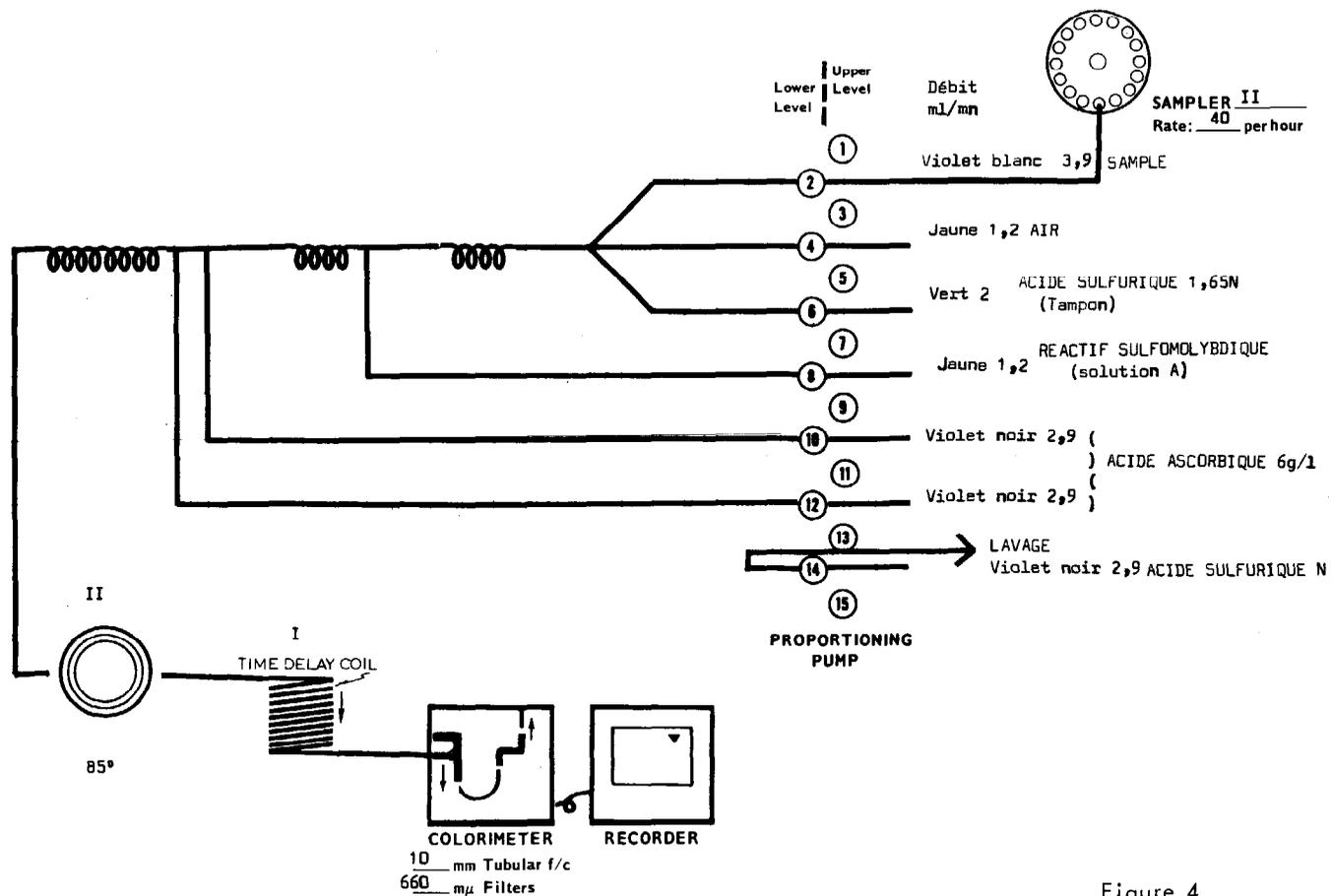
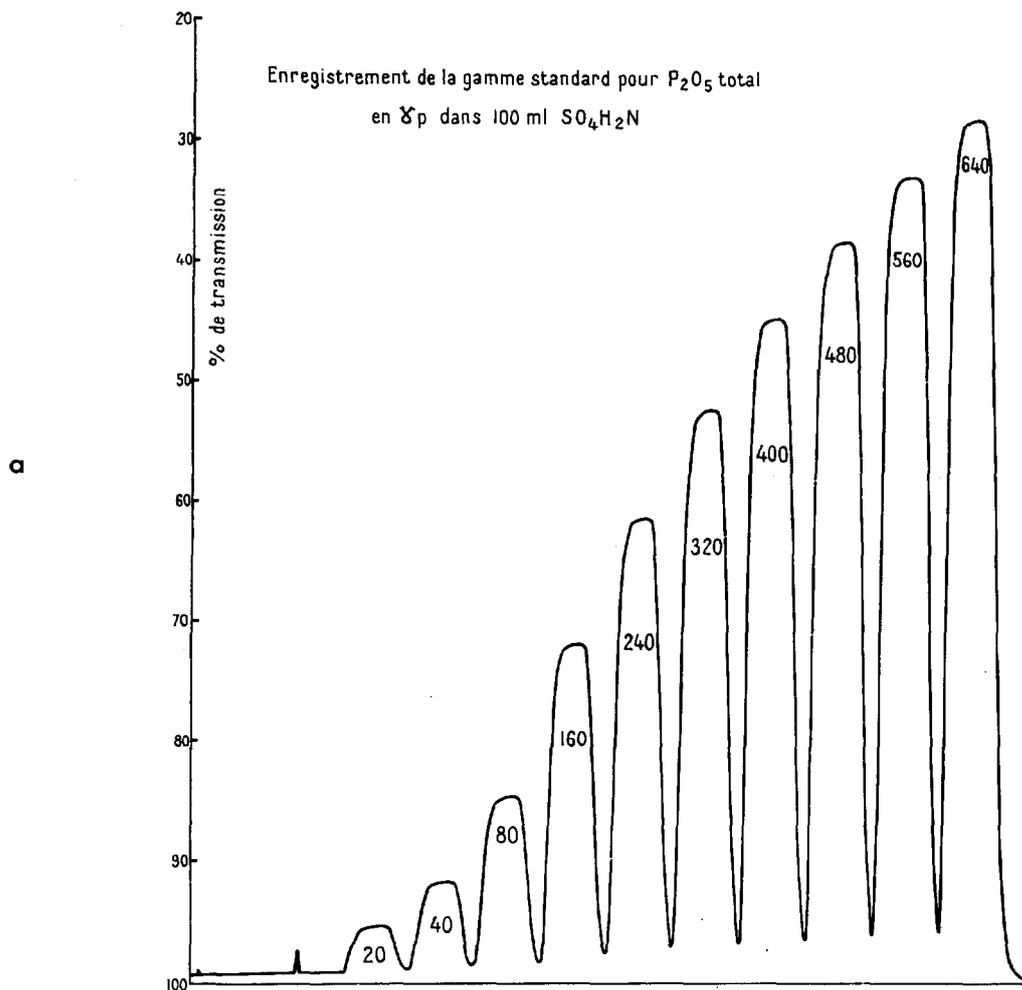
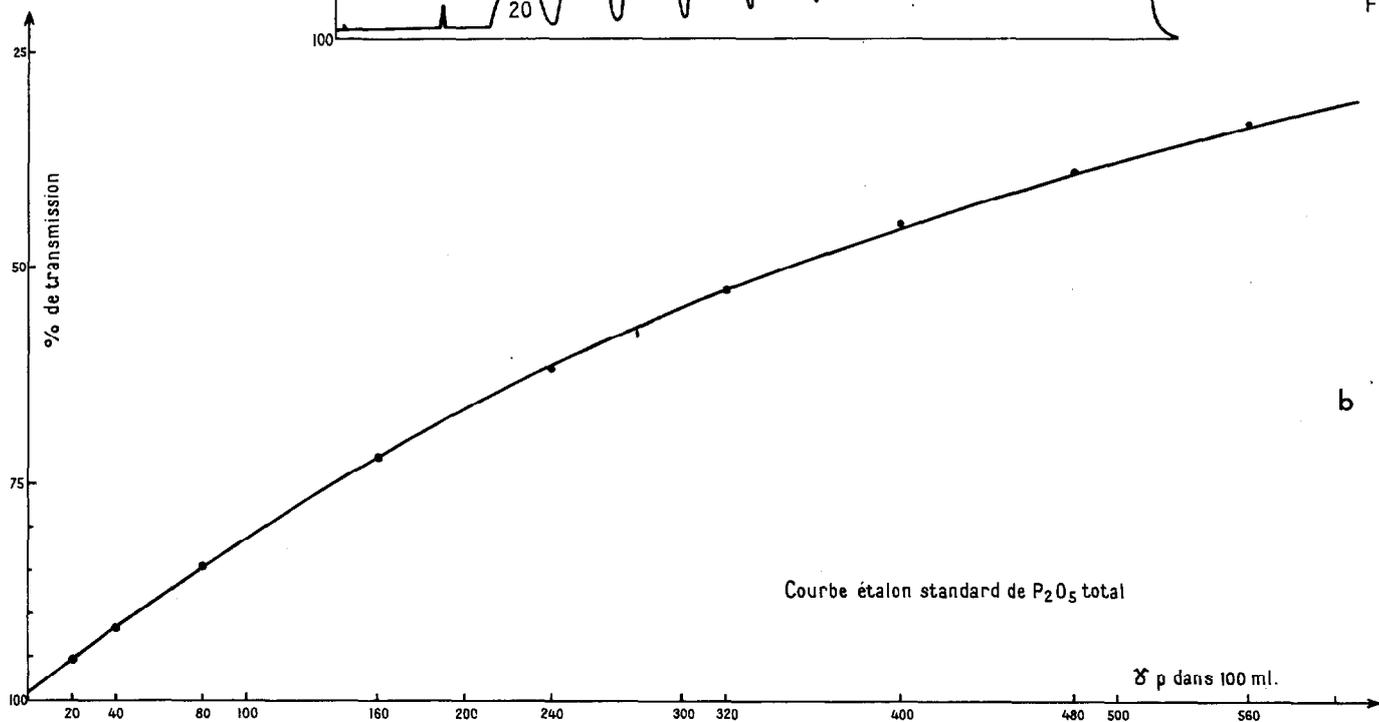


Figure 4

2.2.1.2.4 - ENREGISTREMENT STANDARD - COURBE DE TITRATION



Figure



2.2.1.3 - Résultats

Ces résultats sont exposés dans les tableaux comparatifs entre résultats de chimie par volumétrie et colorimétrie manuelle d'une part (tableaux 3 et 4), et résultats de colorimétrie manuelle et "autoanalyseur" d'autre part (tableau 5).

Rappel : En chimie par volumétrie, le phosphore est précipité par le molybdate d'ammonium sous forme de phosphomolybdate d'ammonium, redissous par une quantité connue de soude titrée en excès, et dosé en retour par l'acide sulfurique titré.

En colorimétrie manuelle, on opère avec du réactif sulfomolybdique et on développe la coloration bleue stable à l'aide d'acide ascorbique.

Avec l'"autoanalyseur", le principe est le même qu'en colorimétrie manuelle.

Tableau n° 3
PHOSPHORE TOTAL
Comparaison des résultats entre volumétrie et colorimétrie
Dossier 421 Origine : République Centrafricaine

Echantillons			P ₂ O ₅ ‰ Résultats chimie	P ₂ O ₅ ‰ Résultats colorimétrie
BAM	E 3	1	0.784	0,870
	4	2		
	5	3		
	6	4	0.669	0.687
	7	5	0.426	0.561
	8	6	0.527	0.595
	9	7	0.513	0.515
	10	8	0.579	0.583
	11	9	0.549	0.595
	12	10	0.385	0.480
	13	11	0.541	0.583
	14	12	0.743	0.778
	15	13	0.519	0.618
	16	14	0.531	0.561
	17	15	0.513	0.561
	18	16	0.614	0.618
	19	17	0.393	0.423
	20	18	0.478	0.502
	21	19	0.349	0.458
	22	20	0.502	0.538
	23	21	0.603	0.595
	24	22	0.554	0.561
	25	23	0.554	0.561
	26	24	0.609	0.618

Calcul statistique : n = 22 ; r = 0,926 sur données non transformées.

Tableau n° 4
PHOSPHORE TOTAL
Comparaison des résultats entre volumétrie et colorimétrie
Dossier 421 Origine : République Centrafricaine

Echantillons				P ₂ O ₅ ‰ Résultats chimie	P ₂ O ₅ ‰ Résultats colorimétrie
BAM	E	28	26	0.347	0.400
		29	27	0.483	0.561
		30	28	0.519	0.561
		31	29	0.472	0.595
		32	30	0.666	0.618
		33	31	0.445	0.583
		34	32	0.505	0.538
		35	33	0.532	0.561
		36	34	0.382	0.377
		37	35	0.415	0.400
		38	36	0.592	0.583
		39	37	0.756	0.709
		40	38	0.795	0.778
		41	39	0.407	0.503
		42	40	0.685	0.641
		43	41	0.576	0.595
		44	42	0.713	0.687
		BAM	ES	45	43
46	44			0.456	0.583
47	45			0.650	0.641
48	46			0.890	0.916
1	47			0.541	0.538
2	48			0.448	0.458
D		3	49	0.368	0.480
		4	50	0.470	0.480
		5	51	0.601	0.618
		6	52	0.672	0.687
		235	54	1.580	1.648

Calcul statistique : $n = 50$; $r = 0,938$ sur \log_{10}

En moyenne, il semble que les résultats de colorimétrie soient légèrement supérieurs aux résultats par voie chimique. Ces derniers nécessitent des opérations de filtration et de lavage sur filtre pouvant entraîner quelques pertes.

Tableau n° 5
PHOSPHORE TOTAL
Comparaison des résultats entre la colorimétrie manuelle et l'autoanalyseur

Dossier 536 Origine : Niger occidental

Echantillons			P ₂ O ₅ ‰ Résultats colorimétrie	P ₂ O ₅ ‰ Résultats autoanalyseur
NJ	161	1	0.238	0.242
	181	2	0.297	0.306
	182	3	0.274	0.288
	191	4	0.343	0.357
	192	5	0.329	0.343
	201	6	0.398	0.343
	211	7	0.673	0.659
	212	8	0.499	0.522
	231	9	0.247	0.174
	232	10	0.183	0.160
	241	11	0.105	0.109
	242	12	0.087	0.068
	251	13	0.590	0.549
	261	14	0.183	0.155
	271	15	0.100	0.100
	272	16	0.146	0.114
	281	17	0.114	0.114
	282	18	0.091	0.096
	291	19	0.146	0.160
	292	20	0.206	0.192
	311	21	0.123	0.137
	312	22	0.100	0.123
	321	23	0.100	0.114
	341	24	0.091	0.091
	351	25	0.059	0.078
	361	26	0.045	0.059
	371	27	0.114	0.123
	372	28	0.132	0.137
	391	29	0.105	0.110
	392	30	0.091	0.105
	471	31	0.183	0.178
	472	32	0.160	0.160
D	235	33	1.717	1.690

Calcul statistique : n = 33 ; r = 0,997

En colorimétrie manuelle, les conditions de réduction par l'acide ascorbique au bain-marie sont moins rigoureuses que par l'autoanalyseur.

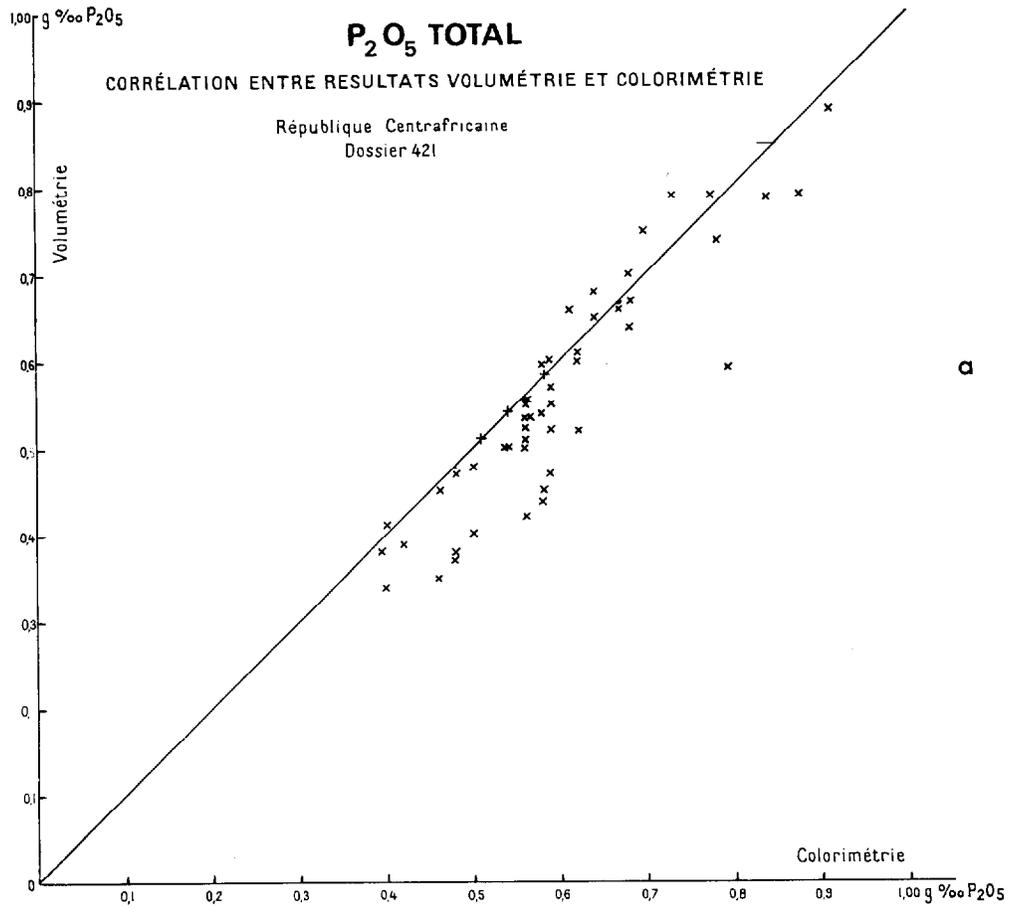
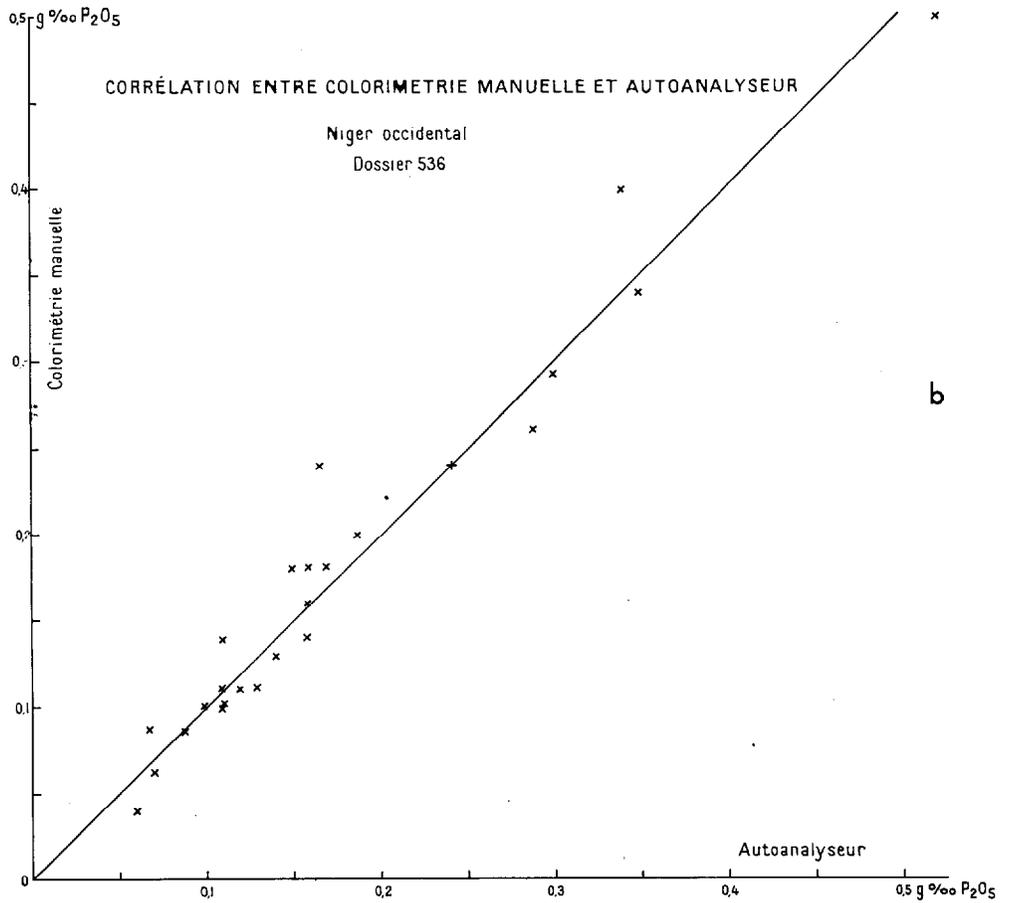


Figure 6



2.2.2 - PHOSPHORE TOTAL PAR FUSION ALCALINE

L'attaque nitrique ne donne pas la "totalité" du phosphore présent dans le sol. Il semble en particulier que certaines formes de phosphate de fer "alcalinosolubles" ne soient pas dissoutes par l'acide nitrique concentré et chaud ; dans les sols riches en ces formes de phosphore, la fusion alcaline donne des résultats nettement plus élevés que l'attaque nitrique.

2.2.2.1 - Mode opératoire

Mode opératoire

- Peser entre 0,2 et 0,5 g de sol suivant la richesse en P_2O_5 (sol finement broyé, tamisé à 0,2 mm).
- Placer le sol dans un creuset de platine.
- Ajouter 2 g de carbonate double de sodium et de potassium ; bien mélanger.
- Chauffer au rouge pendant une demi-heure sur un bec Mecker dans un petit four réfractaire, jusqu'à fusion complète.
- Après refroidissement, introduire le creuset et son couvercle dans un bécher, avec 50 ml d'acide sulfurique q.s. pour neutralisation ; couvrir et laisser dissoudre.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Compléter le volume à 100 ml avec de l'acide sulfurique N.
- Faire un blanc avec 2 g de carbonate double.
- Passer à l'autoanalyseur Technicon, comme dans le cas de l'attaque nitrique.

2.3 - Dosage du phosphore assimilable par la méthode de "TRUOG"

2.3.1 - INTRODUCTION

Cette méthode bien connue des agronomes, et employée couramment dans de nombreux laboratoires, convient bien aux sols voisins de la neutralité ou faiblement calcaires (pH 6 à 7,5) ; elle peut encore être utilisée pour certains sols calcaires, mais elle convient très mal aux sols fortement acides en particulier à certains sols tropicaux riches en sesquioxydes.

2.3.2 - RÉACTIF D'EXTRACTION ET MODE OPÉRATOIRE

- Acide sulfurique 0,002 N tamponné à pH = 3,5 par addition de sulfate d'ammonium à 3‰.
- 1 g de sol dans 200 ml de réactif ; agitation pendant une demi-heure.
- Filtration immédiate (éviter la refixation des ions PO_4 sur le sol).
- Le dosage peut être effectué par l'autoanalyseur "Technicon" directement sur les extraits.

2.3.3 - RÉACTIFS DE DOSAGE

Mélange sulfomolybdique (Solution A de DUVAL).
Acide ascorbique (solution à 10 g/l)
Liquide de lavage (Réactif de TRUOG).

2.3.4 - SOLUTIONS STANDARD

2Y à 150Y de P dans 100 ml de réactif d'extraction, correspondant à 4Y à 300Y de P dans 1 g de sol, soit 4 à 300 ppm P.

2.3.5 - MANIFOLD

Prélèvement 6,8 ml minute.
 Réactif de DUVAL 1,2 ml minute.
 Acide ascorbique 1,2 ml minute.

La dilution du phosphore dans le réactif de TRUOG étant très grande, le prélèvement est très important par rapport aux autres réactifs.

Godets de 8 ml, vitesse 40 échantillons/heure.
 Bain marie 85° double délai. Colorimétrie 660 m μ .

TECHNICON®
AutoAnalyzer®
 methodology

METHOD PHOSPHORE ASSIMILABLE (TRUOG)

Reference TRUOG

Concentration Range 4 ppm à 300 ppm P (1 g. de sol)

Type Sample Sol

Date 1965

Signature

Affiliation O. R. S. T. O. M.

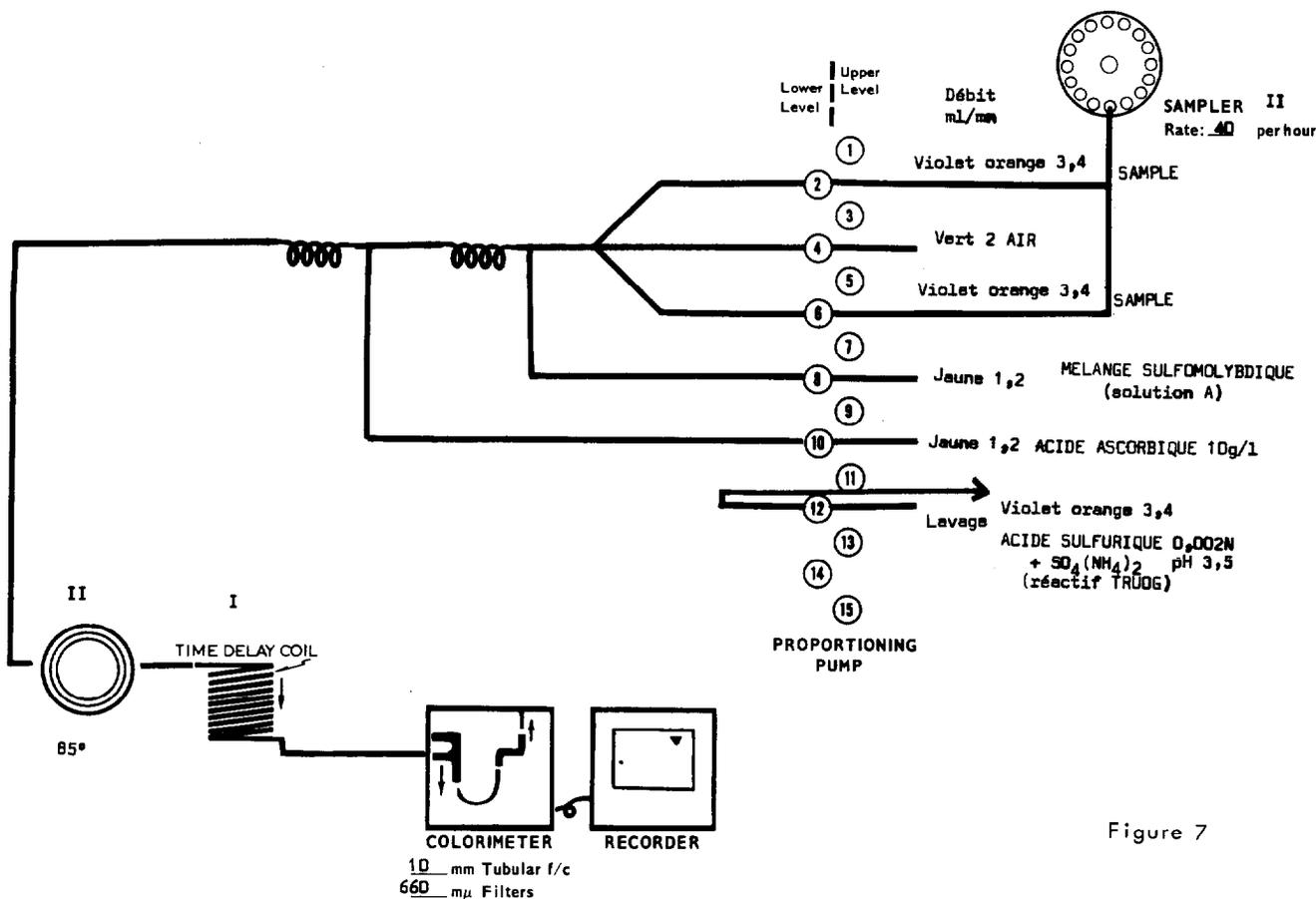


Figure 7

2.3.6 - ENREGISTREMENT DE LA GAMME STANDARD (fig. 8 a) COURBE DE TITRATION (fig. 8 b)

2.3.7 - CONCLUSION

La méthode automatique permet un gain de temps considérable dans les dosages. Nous ne donnons pas de tableau de comparaison avec la méthode manuelle, les deux techniques étant identiques.

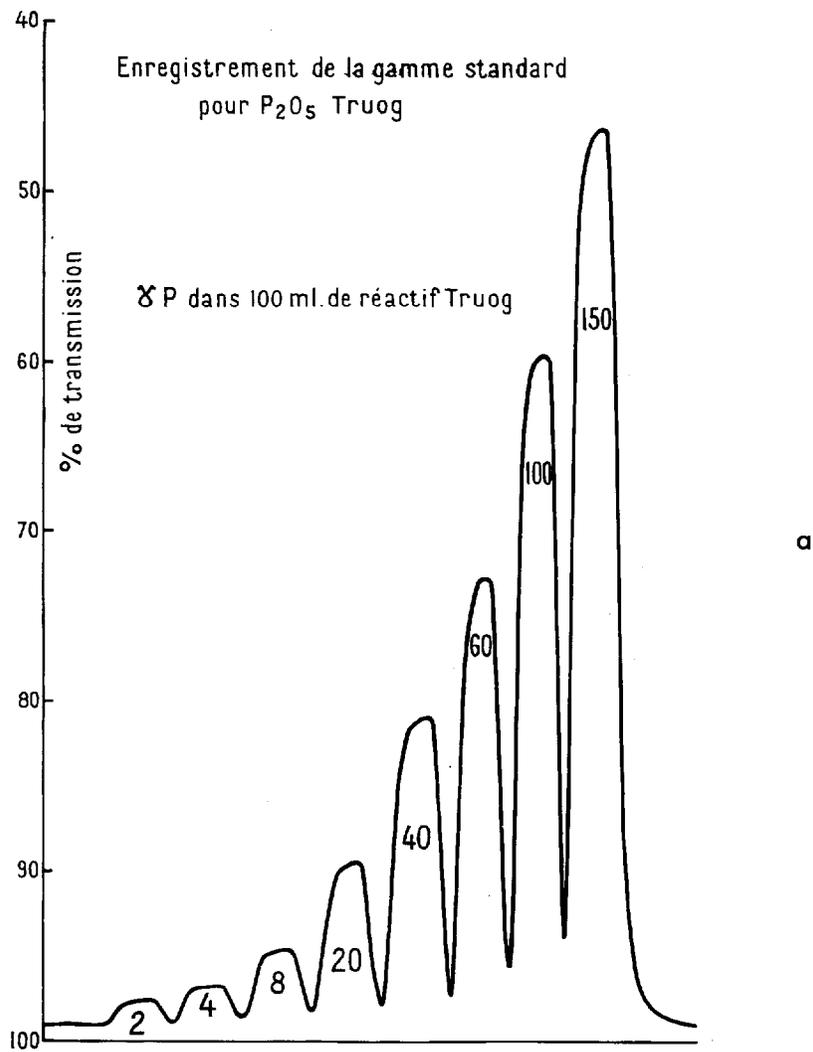
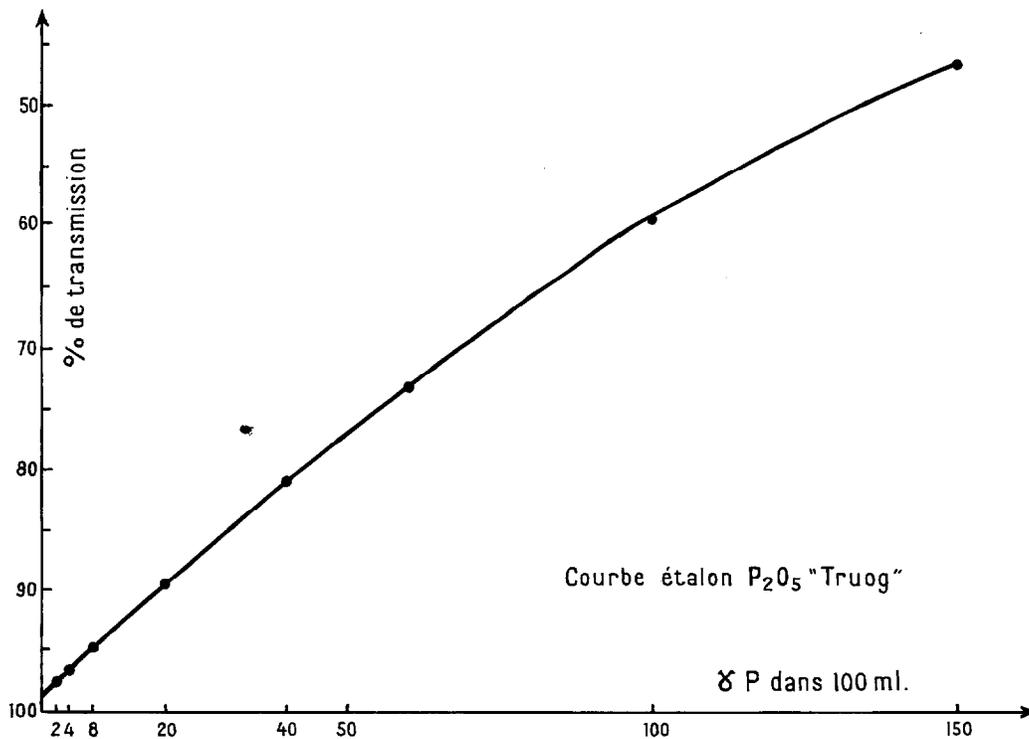


Figure 8



2.4 - Fractionnement du phosphore du sol d'après la méthode de "CHANG et JACKSON"

(avec la collaboration technique de **M. RATOVO**).

2.4.1 - INTRODUCTION

Le fractionnement des formes du phosphore, d'après la méthode de CHANG et JACKSON, est de plus en plus utilisé dans de nombreux laboratoires français et étrangers. C'est une méthode fort longue manuellement. L'utilisation de l'autoanalyseur Technicon et l'application de la technique de DUVAL (1964) permettent un gain de temps considérable par rapport à la méthode proposée originellement par ses auteurs.

La technique consiste à séparer :

- a - différentes formes de phosphore facilement déplaçables :
 - phosphore soluble,
 - phosphore lié à l'aluminium,
 - phosphore lié au fer,
 - phosphore lié au calcium.
- b - les formes du phosphore difficilement déplaçables :
 - phosphate de fer d'inclusion (et phosphate d'alumine),
 - phosphore organique.

2.4.2 - PHOSPHORE FACILEMENT DÉPLAÇABLE

2.4.2.1 - Principe

- Les bases échangeables sont éliminées par le chlorure d'ammonium normal, qui dissout également les phosphates solubles (surtout phosphates monocalciques).

- Le phosphore lié à l'aluminium est extrait par le fluorure d'ammonium 0,5 N à pH 7. Le résidu du sol est centrifugé et lavé par le chlorure de sodium, puis à l'eau.

- Une nouvelle extraction est opérée par la soude 0,1 N. Ce réactif extrait surtout les formes du phosphore liées au fer, puisque les formes liées à l'aluminium ont été éliminées.

- Après une nouvelle centrifugation et un nouveau lavage, une extraction par l'acide sulfurique 0,5 N donne le phosphore restant, c'est-à-dire les formes liées essentiellement au calcium (à l'exception des formes solubles extraites précédemment).

2.4.2.2 - Mode opératoire

2.4.2.2.1 - EXTRACTION

L'extraction est opérée sur 1 g de sol agité avec 50 ml des différents réactifs utilisés successivement sur le même échantillon de sol.

L'opération peut se faire directement dans des tubes de centrifugeuse de 100 ml.

- Agitation 30 minutes avec le chlorure d'ammonium ; centrifugation 5 minutes, et décantation sans lavage.
- Agitation 1 heure avec le fluorure d'ammonium 0,5 à pH 7 ; centrifugation 5 minutes ; décantation ; lavage au chlorure de sodium, lavage à l'eau.
- Agitation 8 heures avec la soude 0,1 N (liquide très coloré par l'humus) ; centrifugation 15 minutes, décantation, lavage au chlorure de sodium, lavage à l'eau.
- Agitation 1 heure avec l'acide sulfurique 0,5 N ; centrifugation 5 minutes, décantation, lavage au chlorure de sodium, lavage à l'eau.

Les liquides de lavage sont jetés, les liquides de décantation sont conservés dans des flacons bouchés.

Chlorure d'ammonium	(P soluble)	solution 1
Fluorure d'ammonium	(P Al)	solution 2
Soude	(P Fe)	solution 3
Acide sulfurique	(P Ca)	solution 4

2.4.2.2.2 - DOSAGE

Ces différentes solutions sont passées directement dans l'autoanalyseur Technicon, comparativement avec une gamme standard pour chaque solution. Seule la solution 3 (extrait soude 0,1 N) est traitée préalablement. La solution est acidifiée par 2 ml d'acide sulfurique 2 N, puis 4 gouttes d'acide sulfurique concentré après agitation. On laisse déposer l'humus par floculation et on filtre. Le dosage se fait sur la solution filtrée.

Réactifs utilisés

- Chlorure d'ammonium N = 53,5 g par litre d'eau distillée
- Fluorure d'ammonium 0,5 N = 18,5 g pour 1 litre d'eau distillée ;
ajuster à pH 7, avec NH₄OH diluée trois fois.
- Soude 0,1 N = 4 g pour 1 litre (soude en pastilles)
- Acide sulfurique 0,5 N = 14,5 ml pour 1 litre (qualité pour toxicologie)
- Chlorure de sodium saturé = 400 g par litre
- Réactif sulfomolybdique (solution A à 25 g de molybdate par litre et normalité 10 N) identique à celui utilisé pour P total, mais dilué deux fois
- Acide ascorbique (10 g par litre).

2.4.2.2.3 - GAMME ÉTALON

Solution standard de P à 50 ppm = 0,2195 g de phosphate monopotassique dans 1 l d'eau

Solution standard de P à 2 ppm = 20 ml de solution à 50 ppm dans 500 ml

Quantités en ml de solution standard dans un flacon de 200 ml.

concentration Y P dans 50 ml	0	2	4	8	16	40	100	150	200
ml solution à 2 ppm	0	4	8	16	7	5	0	0	0
ml solution à 50 ppm	0	0	0	0	1	3	8	12	16

Il est préférable de préparer d'avance 200 ml de solution pour chaque concentration.

Pour le phosphate (Al) - La gamme étalon est préparée dans une solution de fluorure d'ammonium 0,5 N à pH 7.

Pour le phosphate (Fe) - La gamme étalon est préparée dans une solution de soude 0,1 N. Pour 200 ml, rajouter :

- 8 ml d'acide sulfurique 2 N,
- 16 gouttes d'acide sulfurique concentré (qualité toxicologie)
- compléter à 200 ml.

Pour le phosphate (Ca) - La gamme étalon est préparée dans une solution d'acide sulfurique 0,5 N.

Pour le phosphate soluble - La gamme étalon est préparée dans une solution de chlorure d'ammonium.

2.4.2.2.4 - RÉALISATION DU MANIFOLD

Distributeur n° 2	Bain-marie 85°
Godets de 8 ml	Colorimètre 660 mμ.
Vitesse : 40 échantillons à l'heure.	

Le manifold, présenté sur le graphique (figure 9) est celui correspondant au dosage du phosphore dans l'extrait de fluorure d'ammonium 0,5 N.

La présence de l'ion fluor oblige à utiliser l'acide borique 0,8 M comme complexant ; sinon aucune coloration ne se produit.

Pour les autres formes du phosphore, on supprime l'acide borique. Le premier tube vert sert au prélèvement du mélange sulfomolybdique, le second est plongé dans l'acide ascorbique, dont l'excès n'est pas gênant.

Proportions des divers réactifs

- Le mélange sulfomolybdique est dilué deux fois ; son acidité est donc 5 N. Il est pompé à raison de 2 ml/m.
- Le volume total des réactifs est 12 ml/m.
- La normalité finale du mélange est voisine de N. Les variations de pH consécutives aux changements de réactifs ne modifient pratiquement pas les courbes d'étalonnage sauf en ce qui concerne la position des **blancs**.

TECHNICON®
AutoAnalyzer®
methodology

METHOD FORMES DU PHOSPHORE

Reference CHANG et JACKSON
Concentration Range 2 ppm à 200 ppm de P (1 g. de sol)
Type Sample Sol

Date 1965
Signature _____
Affiliation O.R.S.T.D.M.

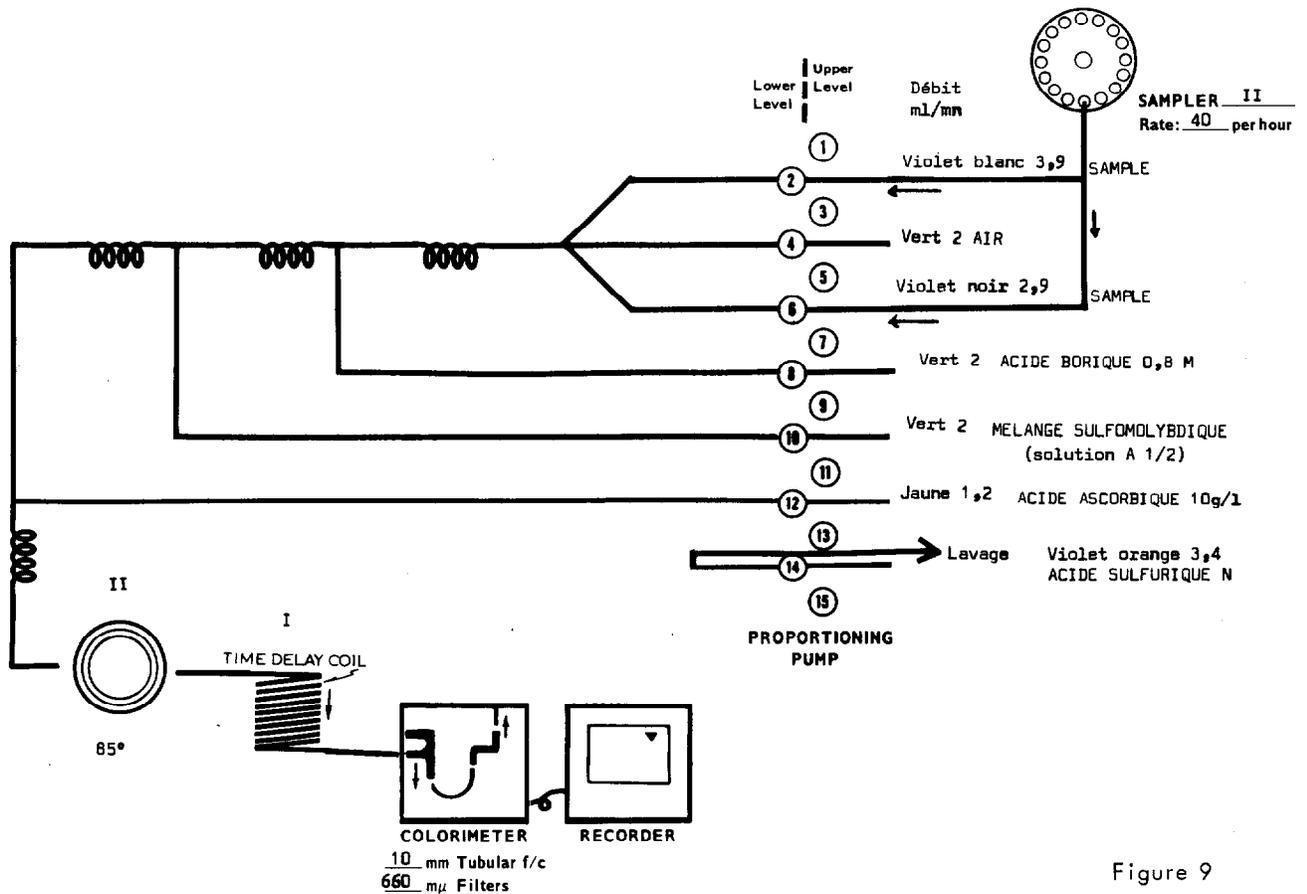


Figure 9

2.4.2.2.5 - ENREGISTREMENT DES GAMMES STANDARD DANS LES DIVERS EXTRAITS
(Figures 10 a - 10 b - 10 c)

Ces enregistrements sont identiques.

- COURBE DE TITRATION (Figure 10 d)

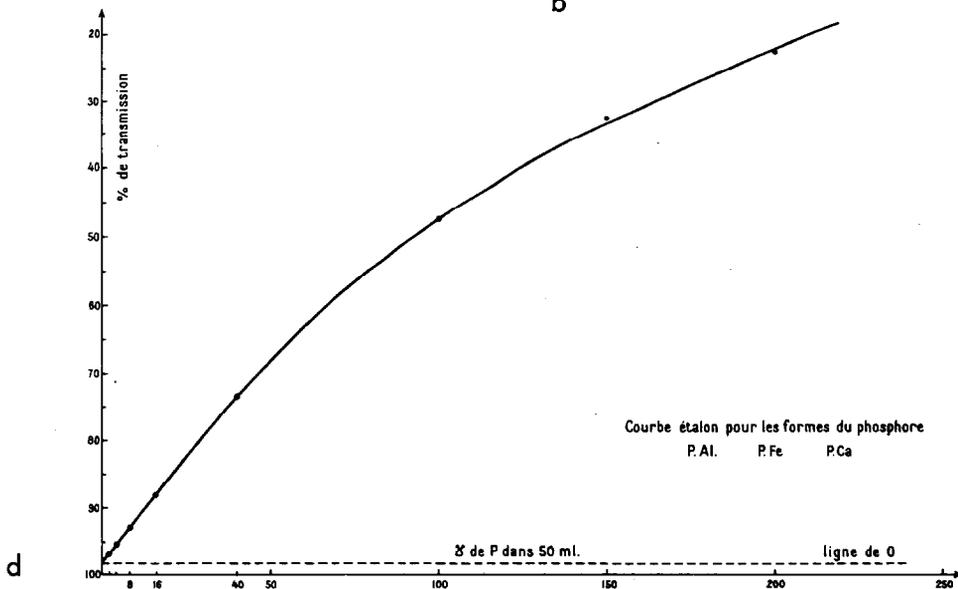
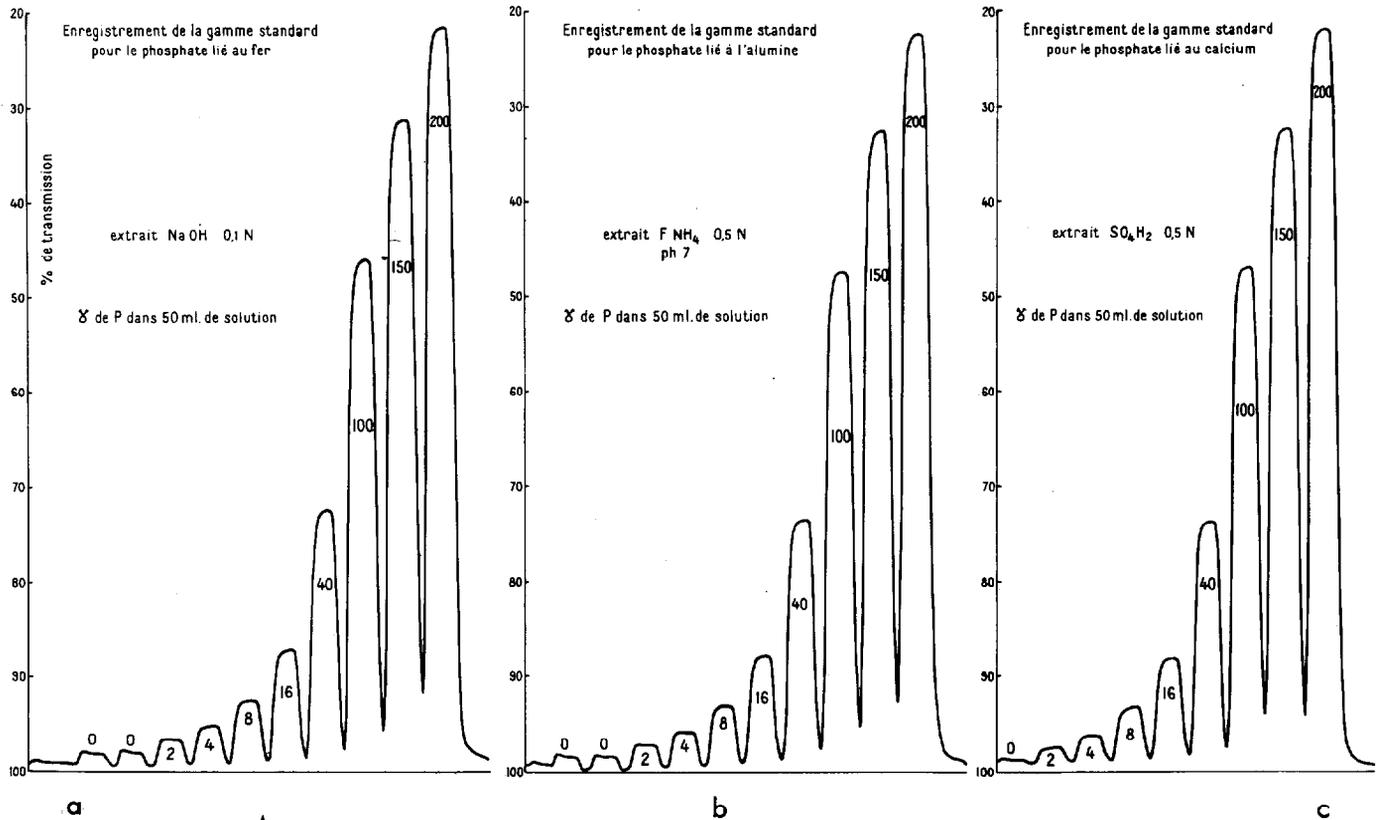


Figure 10

2.4.2.3 - Résultats

Ils sont présentés sous forme d'une comparaison des résultats entre la méthode classique de colorimétrie manuelle avec le chlorure stanneux employé comme réducteur, et la méthode à l'autoanalyseur (tableau 6). Les essais ont été réalisés sur des sols du Cameroun, assez riches en phosphore, la correspondance des résultats est très satisfaisante.

Tableau n° 6
FORMES DU PHOSPHORE (Chang et Jackson)
Correspondance entre les résultats de la méthode classique
avec colorimétrie manuelle au SnCl₂ et la méthode à l'autoanalyseur

N°	Phosphore lié à l'alumine extrait FNH ₄ 0,5 N ppm de P		Phosphore lié au calcium extrait SO ₄ H ₂ 0,5 N ppm de P		Phosphore lié au fer extrait NaOH 0,1 N ppm de P	
	P SnCl ₂	P Technicon dilution 1/5	P SnCl ₂	P Technicon dilution 1/10	P SnCl ₂	P Technicon dilution 1/10
48	496	500	500	500	1125	1110
49	496	500	562	570	1537	1460
50	606	615	662	620	1662	1630
51	687	705	737	710	1662	1550
52	550	570	562	560	1375	1360
53	550	560	600	600	1375	1360
54	668	675	681	660	1412	1410
55	531	540	525	510	1375	1370
56	625	650	500	520	1587	1530
57	925	930	681	660	1775	1760

2.4.3 - PHOSPHORE DIFFICILEMENT DÉPLAÇABLE

2.4.3.1 - Phosphate de fer d'inclusion (méthode simplifiée)

2.4.3.1.1 - PRINCIPE

Ce phosphore est celui mis en solution après réduction et complexation des composés du fer auxquels il est lié très fortement.

2.4.3.1.2 - MODE OPÉRATOIRE

2.4.3.1.2.1 - Extraction

Après séparation des formes (P Al, P Fe, P Ca), le sol est agité 15 minutes avec 40 ml de citrate de sodium 0,3 N, puis le tube de centrifugeuse est placé au bain-marie à 80° avec 1 g d'hydrosulfite de sodium. La solution est agitée pendant 30 minutes avec une baguette de verre.

L'extraction est terminée lorsque le sol prend une teinte gris clair. La suspension est centrifugée, et le liquide surnageant recueilli dans un flacon jaugé de 100 ml.

Le sol est lavé avec le chlorure de sodium et centrifugé ; les liquides de lavage sont rajoutés dans le flacon et le volume est complété à 100 ml.

2.4.3.1.2.2 - Dosage

- Le phosphore peut être dosé directement sur l'extrait, sans oxydation et sans séparation des hydroxydes.

- On prépare une gamme étalon de phosphore dans la solution d'extraction : 40 ml de citrate 0,3 N + 1 g d'hydrosulfite, complété à 100 ml par le chlorure de sodium saturé. Cette gamme contient de 50 à 1500 γ de P pour 100 ml.

- Pour le dosage, on utilise le mélange sulfomolybdique (solution B de DUVAL) à 37,5 g par litre de molybdate d'ammoniaque dans l'acide sulfurique 10 N.

2.4.3.1.2.3 - Manifold

Pour le manifold, les proportions des divers réactifs sont les suivantes :

- liquide de lavage : acide sulfurique 2 N ;
- échantillon : 1 ml minute ;
- mélange sulfomolybdique (solution B) : 2 ml minute ;
- acide ascorbique 10 g/l : 7 ml minute ;
- bain-marie à 85°, bobine double ;
- colorimètre 660 m μ .

Nota : Ce manifold peut permettre le dosage de P dans les extraits citriques ou oxaliques des sols.

2.4.3.1.3 - RÉSULTATS

Ils portent sur la correspondance entre la méthode classique et la méthode directe simplifiée. La méthode classique comporte :

- oxydation par H₂O₂ déphosphorée (opération très longue) ;
- précipitation des hydroxydes et filtration ;
- dosage colorimétrique, avec réduction au chlorure stanneux.

Tableau n° 7

Echantillon	Dosage classique	Dosage simplifié
n° 48	588	665
49	888	1165
50	633	815
51	563	790
52	648	800
53	763	1005
54	698	870
55	798	960
56	1008	1130
57	748	855

Les valeurs sont du même ordre et varient dans le même sens. Néanmoins la correspondance n'est pas excellente (150 ppm d'écart en moyenne) ; mais il faut surtout incriminer la méthode classique, dont les nombreuses manipulations constituent autant de causes d'erreur (en particulier, l'eau oxygénée qui n'est jamais tout à fait exempte de phosphore, qu'il faut retrancher du résultat final).

2.4.3.2 - Phosphate d'aluminium d'inclusion

Le résidu de sol est agité pendant une heure avec le fluorure d'ammonium 0,5 N.

Le dosage est effectué comme pour le phosphate d'aluminium, facilement déplaçable.

2.4.3.3 - Phosphate double d'aluminium et de fer (type barrandite)

Cette forme peut être extraite par un dernier traitement à la soude 0,1 N.

2.4.3.4 - Phosphore organique

Le phosphore organique est dosé séparément sur un autre échantillon de sol.

Différentes méthodes ont été étudiées mais ne sont pas encore au point. On peut obtenir le phosphore organique par différence entre la somme des différentes formes obtenues précédemment et le phosphore total par fusion alcaline.

2.4.4 - CONCLUSION

Cette série de dosages qui vient d'être présentée, montre que pratiquement, quels que soient la forme de phosphore envisagée et le réactif utilisé (acide, alcalin, ou organique), il est possible de réaliser un dosage précis et rapide sans les manipulations nombreuses exigées autrefois par les différentes méthodes manuelles. Pour les analyses agronomiques, qui nécessitent de très nombreux dosages de l'ion PO_4 sous ses différentes formes, l'utilisation de l'autoanalyseur constitue certainement un facteur de progrès.

2.4.5 - BIBLIOGRAPHIE

- DABIN (B.) - 1963 - Appréciation des besoins en phosphore dans les sols tropicaux. *Cahiers O.R.S.T.O.M., série Pédologie*, n°3, p.27-42.
- DUVAL (L.) - 1962 - Dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique dans les sols, les végétaux et les engrais. *Ann. Agron.*, 13, 5, p. 469-482.
- DUVAL (L.) - 1964 - Le dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique, conditions de validité. Application à la détermination du phosphore total des sols. *Science du Sol*, premier semestre, p. 53-67.
- JACKSON (M.L.) - 1958 - *Soil chemical analysis*. 498, P, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J.
- TRUOG (E.) - 1930 - The determination of the readily available phosphorus of soils. *J. Am. Soc. Agron.*, 23, 874-882.

Cette étude a été publiée sous forme résumée, dans les Comptes-rendus du Symposium TECHNICON 1965 (Automation in analytical chemistry, New-York, sept. 10, 1965) sous le titre : "Preliminary report on a programme for numerous automated soil analyses" paper n° 128.