

LES METHODES D'ANALYSES UTILISEES
AU LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DES SOLS

par

F. DUGAIN

avec la collaboration de

G. ARIAL - P. AUDRY - J. JOUGA

TABLE DES MATIERES

Préparation des échantillons	p. 3
ANALYSES PHYSIQUES	
Analyse granulométrique	p. 5
Etude de la stabilité structurale	p. 9
Mesure de la perméabilité	p. 12
Porosité totale	p. 15
Humidité équivalente	p. 17
Point de flétrissement	p. 18
MATIERE ORGANIQUE	p. 19
Carbone	p. 20
Azote total	p. 22
Humus	p. 24
COMPLEXE ADSORBANT	
pH	p. 27
Capacité d'échange	p. 28
Bases échangeables	p. 29
Calcium	p. 32
Magnésium	p. 33
Potassium	p. 35
Sodium	p. 38
PHOSPHORE ASSIMILABLE	p. 41
ELEMENTS TOTAUX - ATTAQUE NITRIQUE	p. 43
Phosphore	p. 43
Bases totales	p. 46
DOSAGE DU FER	
Fer total	p. 47
Fer libre	p. 49
SOLUTION DU SOL	p. 51
Conductivité	p. 51
Chlorures	p. 52
Cations solubles	p. 53
Sulfates	p. 53
AZOTE NITRIQUE ET AMMONIACAL	p. 54
CALCAIRE TOTAL - CALCAIRE ACTIF	p. 56
ATTAQUE TRIACIDE	p. 57
ATTAQUES ALCALINES	p. 58
Dosages de la silice	p. 60
Dosage du fer	p. 64
Dosage de l'aluminium	p. 64
Dosage du titane	p. 68
Dosage du manganèse	p. 69

ANNEXE

Calcul du coefficient de variation
Références

Les méthodes d'analyse exposées ci-après, ne présentent pas un caractère d'originalité. Elles sont simplement adaptées au travail en grande série, compte-tenu d'un certain nombre d'impératifs :

- L'analyse du sol comporte des déterminations variées (entre 30 et 35).
- Le sol est un matériau particulièrement hétérogène et il est parfaitement inutile de rechercher une précision trop grande; dans les meilleurs cas, cette précision ne serait valable que pour la quantité de terre analysée et non pour ce qu'elle veut représenter, c'est-à-dire le plus souvent des centaines, voire des milliers de tonnes; il est par contre plus intéressant de pouvoir traiter rapidement un grand nombre d'échantillons.
- Le personnel employé dans les laboratoires est en grande partie un personnel non qualifié au départ, et possédant des connaissances de base souvent très rudimentaires. Cependant, à l'aide de modes opératoires très standardisés et en éliminant aussi souvent que possible l'erreur personnelle grâce à des moyens automatiques, on peut obtenir de très bons résultats.

Dans l'exposé de ces méthodes, on a omis volontairement certains détails, qui ne sont valables que pour un laboratoire. Chacun sait qu'une méthode est rarement adaptable in extenso d'un laboratoire à l'autre, car certains de ces détails pratiques sont souvent la conséquence de conditions matérielles, particulières au laboratoire et qui ailleurs peuvent être différentes.

Aussi souvent que possible, on a étudié le coefficient de variation des méthodes utilisées - ce qui donne une idée de la valeur de ces méthodes dans l'utilisation qu'on en fait - on sait combien l'évaluation mathématique de l'erreur en analyse est sujette à caution. En effet, le calcul ne peut tenir compte que d'erreurs instrumentales (sur la pesée, la lecture des volumes, etc...). Il s'avère très rapidement, lorsqu'on se penche sur ce problème, que les erreurs de ce genre sont minimales à côté de celles qui sont dues à des mauvaises conditions d'attaque ou de précipitation, à des éléments gênants, etc.... Ces erreurs ne peuvent guère être évaluées qu'en mesurant le coefficient de variation de la méthode (voir en annexe).

De toutes ces considérations, et de l'expérience de plusieurs dizaines de milliers d'analyses de sols, il ressort que dans le travail en grande série, on doit dans une certaine mesure sacrifier la précision à la simplicité et à la rapidité du travail, sans pour autant modifier le sens de l'interprétation pédologique.

De ce fait, il n'apparaît pas nécessaire d'exprimer les résultats avec des décimales inutiles, ne servant qu'à surcharger les calculs ultérieurs. On verra d'ailleurs que les chiffres précédant la virgule ne sont pas toujours significatifs.

PREPARATION DES ECHANTILLONS

I. - DETERMINATIONS COURANTES.

1°) Broyage - Tamisage.

La fraction des échantillons qui ne doit pas servir aux mesures physiques de perméabilité et stabilité structurale est passée au broyeur qui, simultanément écrase les mottes et tamise le sol à 2 mm.

Cet appareil (1) est constitué par un large mortier tournant à fond plat dont la circonférence est garnie de tamis trous ronds de 2 mm. Le pilon tourne sur lui-même, autour de son axe fixe; il peut être chargé de masselottes plus ou moins pesantes suivant la compacité du sol. Les surfaces de frottement entre mortier et pilon garnies de caoutchouc spécial permettent de ne pas écraser les agrégats trop durs ni les concrétions. Le temps nécessaire au broyage et tamisage d'un échantillon de 2 kg n'excède pas 2 à 3 minutes.

2°) Homogénéisation - Fractionnement.

La terre fine, recueillie sous le broyeur dans un récipient est grossièrement homogénéisée à la main et passée au diviseur-échantillonneur (2). Chaque passage de la terre a pour but de fractionner l'échantillon en 2 parties, égales en quantité et qualité. Ainsi l'une des deux fractions obtenue à la première opération est mise en réserve; la seconde est divisée à nouveau, jusqu'à obtention d'un poids de terre convenable aux analyses. Cet appareil présente un avantage de rapidité et certitude quant à l'homogénéisation. Pour le vérifier, 2 échantillons possédant des teneurs en carbone très différentes ont été mélangés et passés à l'échantillonneur.

Les résultats suivants ont été obtenus pour les teneurs en carbone.

Echantillons d'origine : 0,4 % et 3 %.

Après passage à l'échantillonneur, et obtention de 8 échantillons identiques, on a obtenu pour deux d'entre eux pris au hasard :

$C \% = 1,51 \pm 0,02$ et $1,49 \pm 0,03$

II. - PREPARATION DES ECHANTILLONS DESTINES AUX ANALYSES DE STRUCTURE (perméabilité et agrégats). (par P. AUDRY).

- l'échantillon est supposé avoir été prélevé avec les précautions nécessaires (loin du fer de la bêche) et transporté sec sans que les mottes soient émiettées. En principe, le transport devrait être effectué en emballages rigides.
- Les mottes sèches sont forcées à la main à travers un tamis de 2 mm à mailles carrées (34 NFX 11 - 501). Dans certains cas, il est impossible de briser les mottes à la main : on utilise alors un mortier et un pilon pour faire un broyage ménagé en éliminant la terre fine par des tamisages très fréquents.
- Pour pouvoir effectuer correctement l'échantillonnage des prises destinées aux analyses, il convient de disposer d'une quantité totale de terre tamisée comprise entre 500 et 800 g. Dans le cas de sols fortement argileux et compacts, il faut compter jusqu'à 1 heure 30 par échantillon.

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

ECHANTILLONS NON CALCAIRES

Réactifs :

- 1) Eau oxygénée à 30 volumes (250 cc d' H_2O_2 pure à 1 litre)
- 2) Acide chlorhydrique environ N (80 cc HCl pur par litre).
- 3) Pyrophosphate de sodium à 50 g par litre.

Mode opératoire - 20 g de terre (10 g pour les sols argileux).

1) Destruction de la matière organique.

L'échantillon est additionné de 50 cc d'eau oxygénée, dans un bécher de 800 cc de forme haute - on laisse l'attaque s'effectuer d'abord à froid, puis à chaud. Elle est terminée lorsque la terre a pris une couleur claire et que l'échantillon colle au fond du bécher.

Pour les sols très organiques, il convient de répéter l'attaque et aussi de chauffer modérément afin d'éviter que la mousse ne déborde du bécher. Quelques gouttes d'alcool en diminuant la tension superficielle suffisent parfois à éviter cet accident.

2) Traitement à l'acide chlorhydrique.

Afin d'achever la défloculation, on traite l'échantillon par 50 cc d'acide chlorhydrique N et on remplit le bécher d'eau distillée. On laisse décanter jusqu'à ce que le liquide surnageant soit clair. Celui-ci est alors siphonné; puis on remplit à nouveau le bécher et on recommence de façon à éliminer une grande partie de l'acide chlorhydrique.

Deux ou trois décantations suffisent et on fait passer la terre dans une allonge à sédimentation.

3) Dispersion.

Après addition de 10 cc de solution de pyrophosphate, on amène à 200 cc environ, et les allonges sont alors agitées mécaniquement sur agitateur rotatif pendant 30 minutes (30 tours minutes environ).

4) Sédimentation prélèvements.

Après dilution à 1 litre, les allonges sont laissées au repos, et on procède aux prélèvements à la pipette.

Ces prélèvements sont basés sur le principe que les particules mises en suspension, tombent avec une vitesse constante dès le début, et fonction de leur diamètre.

Cette vitesse qu'on peut calculer d'après la formule de Stokes, en supposant réalisées certaines conditions, permet de décider par exemple qu'à une température de 20° C :

- les particules de diamètre égal à 20 μ tombent de 10 cm en 4 min. 48 sec.
- les particules de diamètre égal à 2 μ tombent de 10 cm en 8 heures.

On agite donc la suspension pour la rendre homogène et d'après les tables, on calcule en fonction de la température, le temps que mettront les particules pour descendre de 10 cm. A ce moment, les 10 cm à partir de la surface ne contiendront plus que des particules de diamètre inférieur à 20 μ c'est-à-dire par définition des particules (Argile + Limon).

Le même prélèvement effectué au bout de 8 heures (+ correction due à la température) permet de prélever un aliquote de la fraction < à 2 μ c'est-à-dire l'argile.

- On utilise, pour les prélèvements, la pipette de Robinson, d'une contenance de 20 cc. Toutefois, au lieu d'une pipette fixe sous laquelle on amène les allonges, ces dernières sont disposées sur une paillasse au-dessus de laquelle la pipette se déplace (fig. 1), on évite ainsi les perturbations dues au déplacement des allonges.

- Les 20 cc de suspension prélevés à la pipette sont évaporés dans une capsule tarée et le résidu est pesé.

5) La suspension est décantée par siphonnage, de façon à ne garder au fond de l'allonge que les particules de diamètre supérieur à 20 μ .

Pour cela un trait est gravé sur l'allonge à 10 cm du fond et la suspension est amenée à ce niveau. En adoptant le même temps de sédimentation que pour argile + limon, on parvient en siphonnant à 2 cm du fond, à obtenir la fraction sables après 3 ou 4 décantations. Cette fraction, séchée dans une capsule, est tamisée à 0,2 mm (tamis module 24 AFNOR); les fractions ainsi séparées correspondent aux sables fins et aux sables grossiers.

Lorsqu'on opère en grande série sur des sols ne présentant pas de difficultés particulières (calcaire, gypse, etc...), on fait passer directement les sables de l'allonge sur le tamis à 0,2 mm et on recueille les particules restant sur le tamis; on a ainsi directement les sables grossiers. Les sables fins sont calculés par différence à 100 de la somme des autres déterminations y compris l'humidité hygroscopique et la matière organique.

CALCULS : En partant d'un poids de terre de 20 g - et en prélevant 20 cc.

Argile + Limon : soit p_1 en g le poids du résidu sec contenu dans la capsule; p'_1 ce poids diminué de 0,01 g correspondant au poids de pyrophosphate.

$$\% A + L = p'_1 \times \frac{1\,000}{20} \times \frac{100}{20} = (p_1 \times 250)$$

Argile, soit p'_2 le poids du résidu sec diminué de 0,01 g pour le pyrophosphate :

$$\% A = p'_2 \times 250.$$

d'où par différence le % de limon.

- On peut ne pas tenir compte du pyrophosphate, on obtiendra la même valeur pour le limon, mais il faudra diminuer de 2,5 % en valeur absolue le taux d'argile trouvé.

Sables : quel que soit le mode opératoire adopté pour la détermination des sables, la fraction obtenue doit être multipliée par 5 pour obtenir le pourcentage correspondant.

La méthode pipette, pour les sols non calcaires, est une méthode satisfaisante pour l'analyse en série. Avec un agitateur de capacité suffisante un manipulateur entraîné peut effectuer l'analyse de 60 échantillons par semaine de 5 jours de travail.

Les tests de reproductibilité ont donné les résultats suivants sur une série de 12 répétitions du même échantillon.

	Taux moyen	Extrêmes	Coefficient variation %	Erreur absolue possible sur l' résultat isolé
Argile	23,77	23,35-24,75	2,0	± 1,1
Limon	7,59	7,0 - 8,2	4,5	± 0,8
Sables fins	34,38	32,8 -35,5	3,0	± 2,3
Sables grossiers	26,86	25,9 -28,0	3,0	± 1,8

L'humidité hygroscopique était de 3,2 %. Le taux de matière organique de 3,5 %.

Il s'avère donc que pour l'analyse granulométrique de série, la précision de la méthode ne justifie absolument pas l'expression des résultats avec une décimale, le chiffre des unités n'étant pas significatif.

ECHANTILLONS CALCAIRES

Il faut éviter de traiter à l'acide chlorhydrique, ce qui provoque une élimination du calcaire.

L'échantillon est donc attaqué à l'eau oxygénée puis mis en contact avec 100 cc de KCl N/10. On décante sur filtre et on répète l'opération 2 fois. On rince la terre sur le filtre avec la solution de KCl.

Et on poursuit l'analyse comme précédemment. On peut doser le calcaire sur chaque fraction.

Nous n'avons qu'assez rarement à employer cette méthode (4).

ETUDE DE LA STABILITE STRUCTURALE

(par P. AUDRY)

L'étude de la stabilité structurale est faite d'après la méthode HENIN à l'aide des deux tests suivants : (5)

- test d'agrégats - détermination de l'indice d'Instabilité structurale I_s
- test de perméabilité - détermination de la perméabilité K en laboratoire sur échantillon remanié.

Ces déterminations sont effectuées sur la terre tamisée à la main au tamis à trous carrés de 2 mm (mod. 34 NF X 11 - 501), cf p. 4, et sur prélèvements échantillonnés avec le maximum de soins.

I. - ECHANTILLONNAGE

Il convient de disposer de 500 à 800 g de terre pour réaliser au mieux l'échantillonnage qui doit être effectué d'une manière standard.

La terre est étendue sur un plateau (30 x 20 cm environ) en une couche homogène d'1 cm d'épaisseur environ. Le fait de verser la terre conduit à un triage des éléments qu'il convient d'éliminer.

La terre est brassée avec les doigts régulièrement suivant des directions parallèles aux bords du plateau, c'est-à-dire en croix à raison d'un passage dans chaque sens. Les agrégats les plus grossiers qui risquent de s'être accumulés sur les bords du plateau sont rejetés sur le plateau par touches des doigts.

Après cette opération, la surface doit paraître homogène - sinon il faut recommencer - et le plateau ne doit plus être secoué, pour éviter tout nouveau triage.

Les prélèvements sont faits en plusieurs prises effectuées au hasard sur le plateau, on compte 5 prises pour les 10 g nécessaires à l'étude de I_s et une dizaine pour les 50 g destinés à la mesure de K. Il convient de ne pas prélever la seule partie superficielle de la couche de terre : pour chaque prise, la main métallique doit frapper le fond du plateau.

II. - INDICE D'INSTABILITE STRUCTURALE.

- L'un des facteurs de cet indice est le pourcentage d'agrégats compris entre 0,2 et 2 mm, stables à l'eau avec et sans prétraitement : un prétraitement à l'alcool a en général un effet protecteur sur la structure, alors que le benzène a un effet sensibilisateur sauf sur les terres riches

en matière organique.

- Le second facteur de l'indice I_s est l'aptitude de la terre étudiée à se disperser : on en juge en déterminant la fraction (argile + limon) maximum, c'est-à-dire dans le cas le plus défavorable, correspondant au minimum d'agrégats stables : dans la plupart des cas, la détermination correspond au prétraitement au benzène, parfois au témoin sans prétraitement.

$$\text{La formule est } I_s = \frac{(A + L) \text{ maxi}}{\frac{\sum Ag}{3} - 0,9 \text{ SG}}$$

$$\frac{\sum Ag}{3} = \text{moyenne des agrégats \% (témoin, alcool, benzène)}$$

SG = sable grossier. La totalité des sables grossiers se retrouve dans les agrégats et il convient de les retrancher pour obtenir la fraction agrégée proprement dite. Le facteur 0,9 est pris pour tenir compte des variations possibles dans le taux d'éléments grossiers des sols pauvres en sable.

Plus le sol étudié est stable, plus l'indice I_s est faible.

1) Produits utilisés

Alcool éthylique à 90°.

Benzène pur cristallisable.

Pyrophosphate de Na pour analyse mécanique.

2) Mode opératoire

a) Traitement de la terre

- on place les trois prises de 10 g au fond d'un bécher de 250 cc, en étalant la terre au fond en une couche uniforme.

- ② - les prétraitements se font respectivement avec 10 cc d'alcool et de benzène. Après un contact de 5 minutes, les béchers sont remplis d'eau distillée. Le témoin sans prétraitement est directement mis en contact avec l'eau. Dans tous les cas, le temps de contact avec l'eau est 30 minutes.

- Le contenu du bécher est alors transvasé dans un erlen de 750 cc, portant un repère à 300 cc auquel on ajuste le volume. L'erlen est bouché et agité par 20 retournements. Le contenu est alors jeté sur le tamis de 200 μ pour tamisage sous l'eau.

N. B. - Dans tous les transvasements, le jet de pissette doit être utilisé avec précaution pour ne pas détruire les agrégats, mais les entraîner par un écoulement d'une lame d'eau.

b) Tamissage

Le tamissage est effectué avec l'appareil mis au point par FEODOROF au C.N.R.A. de Versailles.

Le tamis de 10 cm de diamètre est placé dans un cristallisoir de 145 à 150 mm de diamètre et 80 mm de profondeur, de préférence sans bec. Ce cristallisoir porte un repère tel qu'en réalisant le niveau d'eau correspondant, la toile du tamis affleure au point mort haut en cours de tamissage. Le cristallisoir repose sur un rond de caoutchouc mousse pour amortir les chocs; l'utilisation d'un bac en polyéthylène assez souple dispense de cette précaution.

- Le plateau mobile portant cristallisoir et tamis est déporté latéralement par rapport à la griffe du tamis.
- on verse l'échantillon sur le tamis et on amène le niveau d'eau un peu au-dessous du repère en versant l'eau à l'extérieur du tamis, puis on tape le tamis contre le fond du cristallisoir pour chasser l'air emprisonné sous la toile (jusqu'à cessation de balles). On ajuste alors le niveau d'eau au repère en s'assurant qu'il est égalisé entre l'intérieur et l'extérieur du tamis.
- on replace le plateau mobile dans l'axe de l'appareil et on descend la griffe suffisamment pour fixer le tamis (la toile restant immergée). Le tamis doit être centré dans le cristallisoir.
- Quand la surface de l'eau est immobilisée, on tamise en donnant 20 tours de manivelles en 20 secondes, avec le maximum de régularité en commençant par un mouvement de plongée pour terminer au point mort haut.
- Le tamis est décroché et l'ensemble support déporté sur le côté. On recueille alors les agrégats en les chassant dans une capsule avec un jet de pissette

Remarque : Une opération totale agitation + tamissage + récupération des agrégats demande environ 4 minutes à un opérateur entraîné; il opère pour cela par série de 6 échantillons en une heure.

Ex :	A eau	A alcool	A benzène	B eau	B alcool	B benzène
Traitements	9h eau	9h alcool 9h05 eau	9h05 9h10 eau	9h15 eau	9h15 alc. 9h20 eau	9h20 9h25 eau
Tamissage	9h30	9h35	9h40	9h45	9h50	9h55

c) Détermination de (A + L) maxi.

5) - On récupère le contenu du bac de tamisage correspondant au prétraitement au benzène et on le passe en allonge de sédimentation en ajustant à un litre.

- Pour standardiser la méthode, la dispersion ménagée au pyrophosphate est faite d'une manière systématique :

au temps t_0 - 20 secondes, on agite par 5 à 6 retournements lents de manière à reposer l'allonge à t_0 - 5 secondes.

On ajoute alors les 10 cc de dispersant et on fait un retournement de sorte que l'allonge est reposée en sédimentation au temps t_0 .

- Le prélèvement (A + L) est effectué comme pour l'analyse mécanique.

d) Détermination de SG

- L'expérience montre qu'il est préférable de déterminer SG. Le chiffre donné par l'analyse mécanique correspond le plus souvent à une terre préparée à la passoire et non au tamis à trous carrés et à une prise échantillonnée avec moins de soins : deux causes de variations importantes.

Les sables grossiers sont donc déterminés sur les agrégats correspondant au prétraitement au benzène où la dispersion est déjà maximum :

- destruction de la matière organique comme pour analyse mécanique
- passage en erlen avec 10 cc de pyrophosphate; agitation vigoureuse à la main.
- tamisage sous le robinet au tamis de 0,2 mm; récupération des sables grossiers.

e) Calculs

- soit p_i les poids d'agrégats et de sables grossiers séchés :

- on a directement Ag % et SF % = $p_i \times 10$.

- soit m le poids en mg du prélèvement argile + limon desséché (après soustraction de l'excès correspondant au pyrophosphate),
on a (A + L) maxi % = $\frac{m}{2}$

Un opérateur entraîné fait 30 à 40 déterminations totales par semaine.

III. - PERMEABILITE

La détermination se fait sur échantillon remanié et donne le coefficient K de la loi de Darcy : $Q = K \frac{h - s}{l}$

Q = débit

h = charge

l = hauteur de la
colonne de terre

s = surface

1. Matériel utilisé

- série de tubes de Pyrex à collerette de 15 cm environ de hauteur et de diamètre intérieur de 32 mm ($s = 8 \text{ cm}^2$).
- ces tubes sont fermés à la base par un morceau d'étoffe à large trame, maintenu par un élastique.
- on place sur le fond une colonne de graviers (taille = 2 - 3 mm) sur une hauteur de 2 cm exactement.

2. Remplissage du tube.

- La prise de 50 g de sol est placée sur un grand verre de montre, égalisée et partagée en 5 à la manière d'un gâteau.
- Le tube garni de graviers est placé dans un bécher de 250 cc, forme haute et on amène le niveau d'eau environ 1,5 cm au-dessus du niveau de graviers.
- On remplit le tube avec la terre en 5 fractions successives. On laisse donc tomber la 1ère fraction au centre du tube aussi régulièrement que possible : les particules tombent dans l'eau et on égalise alors le niveau de terre par deux mouvements de rotation du tube.
- Avant de verser pareillement la 2ème fraction, on amène le niveau de l'eau 2 cm au-dessus du niveau de la terre, en versant l'eau dans le tube avec précaution pour éviter tout tourbillon : on ajuste ensuite au même niveau l'eau du bécher à l'extérieur du tube, et avant de verser la 2ème fraction de terre, on égalise à nouveau le contenu du tube par deux rotations et ainsi de suite pour les 5 fractions.
- Un bon remplissage du tube ne montre pas d'anneaux dans la colonne de terre, correspondant aux différentes fractions.

3. Filtration.

Le tube plein de terre est rempli d'eau jusqu'à 1 cm du bord supérieur et placé sur une rampe.

On alimente par siphon relié à un cristalliseur alimenté par un flacon de Mariotte et maintenant le niveau constant.

Le tube est réglé en hauteur de manière que ce niveau se maintienne à 14,5 cm au-dessus de son bord inférieur.

- On estime qu'au bout de 10 minutes, l'équilibre est établi et on commence à recueillir l'eau filtrant en notant le temps.

- On mesure la hauteur de la colonne de terre = distance du niveau supérieur de la terre au bord inférieur du tube moins 2 cm de graviers.
- L'eau écoulée en une heure est recueillie et mesurée.

4. Résultats.

Les mesures sont toujours effectuées en double et recommencées si les résultats sont trop différents. La rampe peut porter 16 tubes.

$$\text{On a } K \text{ cm/heure} = \frac{Q \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}}{S \text{ cm}^2 ; h \text{ cm}}$$

$$\text{avec } (h = 14,5 \text{ cm})$$

$$(S = 8 \text{ cm}^2)$$

$$\text{soit } K \text{ cm/h} = \frac{Q \cdot 1}{116}$$

$$\frac{P \times 7}{22} = \frac{56}{22} \neq \frac{55}{11 \times 2} = 2,5$$

$$\begin{array}{r} 1,5 \\ 1,5 \\ \hline 2,25 \end{array} \quad \begin{array}{r} 1,6 \\ 1,6 \\ \hline 2,46 \end{array}$$

POROSITE TOTALE

I. - DETERMINATION SUR MOTTES

La porosité totale est définie comme égale à :

$$100 - \left(\frac{\text{densité apparente}}{2,65} \times 100 \right) \text{ et s'exprime en } \% \text{ du volume,}$$

2,65 étant considéré comme la valeur moyenne de la densité absolue du sol,

Pour déterminer la densité apparente, il suffit de peser une motte de terre de 50 à 60 cm³, préalablement desséchée à l'étuve, puis de la tremper dans de la paraffine. On pèse à nouveau lorsque la paraffine est sèche, puis on mesure le volume de la motte enrobée de paraffine en la plongeant dans l'eau et en mesurant le volume d'eau déplacé.

Si P_o = poids de la motte sèche

P_1 = poids de la motte + paraffine

$P_1 - P_o$ = poids de la paraffine, d'où v = volume de la paraffine, sachant que la densité de la paraffine est égale à 0,9.

V = volume de la motte + paraffine

$V_o = V - v$ = volume de la motte

et $\frac{P_o}{V_o}$ = densité apparente.

La mesure du volume s'effectue commodément en plongeant la motte de terre dans un béccher de 250 cc muni d'une tubulure latérale, qui permet de déverser l'eau déplacée dans une burette de 100 cc au 1/10ème.

II. - DETERMINATION DE LA POROSITE MAXIMUM d'après B. DABIN.

Elle s'effectue sur la terre qui a servi à la détermination de la perméabilité (voir page 13) et qui se trouve encore dans les tubes de percolation.

DABIN admet que le volume occupé par ce poids de terre, dans le tube, correspond au volume qu'il occuperait en place, tous les pores étant considérés comme remplis par l'eau.

On a donc :

poids de la terre = poids pesé - humidité hygroscopique
 volume de la terre = hauteur dans le tube x section du tube.

On peut croire a priori que la porosité sur mottes donne un résultat plus proche de la réalité que la mesure préconisée par DABIN. En fait, les résultats, pour des mêmes sols, sont très différents. Le tableau ci-dessous consigne un certain nombre de mesures effectuées par B. KALOGA (6) qui conclut que les valeurs obtenues par la méthode DABIN concordent mieux avec les observations morphologiques faites sur le terrain.

N°	Porosité sur mottes (1)	Porosité Dabin (1)	N°	Porosité sur mottes (1)	Porosité Dabin (1)
11	25	32	101	22	25
12	25	41	102	21	26
13	28	41	103	22	29
31	23	32	371	34	38
32	24	38	372	34	33
33	24	39	373	25	39
71	50	30	501	30	27
72	47	31	502	20	32
73	52	35	503	23	35

(1) Les résultats ont été exprimés par KALOGA en cm^3 pour 100 g de terre.

HUMIDITE EQUIVALENTE - POINT DE FLETRISSEMENT

Ces deux caractéristiques de l'eau du sol correspondent à des valeurs différentes du potentiel capillaire, pour la définition et l'expression duquel on se référera à la bibliographie (7) (8).

- I. - HUMIDITE EQUIVALENTE : correspond en principe à la capacité au champ; il s'avère toutefois que les mesures au laboratoire ne correspondent pas toutes à la même valeur du pF.

1) Méthode de mesure à la centrifugeuse. Les échantillons sont soumis à une accélération de 1 000 (g), d'où une valeur du pF égale à 3. Il existe des centrifugeuses spécialement conçues pour cette mesure, mais on peut adapter des appareils de type courant; il faut toutefois éviter une trop grande épaisseur de la couche de terre dans les tubes, ce qui provoquerait à l'intérieur du sol un gradient d'humidité.

La méthode à la centrifugeuse donne une très bonne reproductibilité et a l'avantage d'être très rapide (1/2 heure de centrifugation).

2) Méthode à la presse à membrane

On applique aux échantillons posés sur une membrane de cellophane (perméable à l'eau mais non à l'air) une certaine pression pendant 24 heures :

si $P = 500 \text{ g/cm}^2$ on a l'humidité à pF 2,7
 $P = 650 \text{ g/cm}^2$ on a l'humidité à pF 2,8
 $P = 1\,000 \text{ g/cm}^2$, on a l'humidité à pF 3

Dans le tableau ci-dessous sont résumés les résultats obtenus par les deux méthodes avec leur coefficient de variation calculé sur une série de 16 échantillons identiques.

Les différences d'humidité entre pF 2,7 et pF 3 sont infimes aux faibles humidités; dans tous les cas, les résultats sont comparables

...../.....

Centrifugeuse 1 000 (g) ⁺ pF 3	Presse ⁺⁺ 500 g pF 2,7	Presse 1 000 g pF 3
2,2	2,5	
2,9	2,8	
3,3	5,3	
3,6	3,7	
6,5	7,8	
12,4	10,9	
16,7	18,2	
18,0	21,2	
19,8	22,4	
38,0 (⁺ 1,3) ^x	42,6 (⁺ 2,0) ^x	36,5 (⁺ 2,1) ^x

⁺ (g) = accélération de la pesanteur

⁺⁺ g = gramme

x = moyenne de 16 mesures.

La reproductibilité semble meilleure à la centrifugeuse. De toute manière, il est, la plupart du temps, inutile d'exprimer l'humidité équivalente avec une décimale, sauf peut-être lorsqu'elle est inférieure à 10 %

II. - POINT DE FLETRISSEMENT.

La mesure se fait à la presse en appliquant une pression de 16 kg/cm². Une série de 16 échantillons placés dans la presse a donné pour valeur du point de flétrissement 24,7 % $\pm$ 0,75.

La même série mesurée dans un autre laboratoire a donné 23,1 % $\pm$ 2,1.

Par comparaison avec l'humidité mesurée au point de flétrissement du tournesol, on obtient des résultats légèrement supérieurs (toutes fois la pression n'a été maintenue dans le cas des échantillons cités que 17 heures au lieu de 24.)

Tournesol	Presse
25,4	28,4
27,2	32,3
30,2	30,7
31,2	31,8
19,5	21,9
20,6	21,3
25,1	26,2
26,4	27,1
25,6	27,6

DU SOLI. - MATIERE ORGANIQUE TOTALE.

1) Détermination globale. - Elle peut s'effectuer par :

- calcination et détermination de la perte au feu sur un échantillon préalablement desséché à 105°. La perte au feu correspond à la matière organique et à l'eau combinée (Méthode Bouyoucos).
- oxydation de la matière organique par l'eau oxygénée et évaporation à sec, La perte de poids correspond à la matière organique.

Sans vouloir discuter sur la valeur théorique de ces méthodes, le moins qu'on puisse dire, c'est qu'elles ne se prêtent pas à l'analyse en grande série.

2) Détermination à partir de la teneur en Carbone. -

En admettant que la composition moyenne de la matière organique du sol soit constante en carbone (58 %), il suffit de déterminer la teneur en cet élément pour en déduire la quantité de matière organique présente.

La méthode la plus exacte est sans aucun doute le dosage par voie sèche, mais dans la pratique elle ne peut servir que de méthode de référence; restent donc les méthodes par voie humide. Elles sont basées sur la transformation du carbone en gaz carbonique, sous l'action d'une quantité connue de solution oxydante dont on détermine l'excès.

Cette oxydation se fait le plus couramment par action du bichromate de potassium en milieu sulfurique, soit à chaud (Méthode de Anne), soit à froid (Walkley et Black).

A froid l'oxydation n'est pas totale et l'on doit multiplier les résultats par un facteur correctif; par contre, la méthode Walkley est plus rapide, car elle n'exige pas de prélèvement d'aliquote.

Les comparaisons effectuées sur une série de 12 échantillons dont les teneurs en matière organique se répartissent entre 2 et 10 %, montrent qu'il n'existe pas de différence pratique entre les deux méthodes.

Pour cette raison, et à cause de sa rapidité on a choisi la méthode de Walkley - pour le dosage du carbone.

DOSAGE DU CARBONE

(Méthode de Walkley modifiée)

I. - REACTIFS.

- Bichromate de Potassium environ normal : 39 g par litre
- Sel de Mohr (Sulfate de Fer et d'Ammonium) : 250 g par litre
- Permanganate titré 0,2 N (solutions en ampoules titrisols ou fixanal).

II. - MODE OPERATOIRE.

S'effectue sur terre fine tamisée à 2 mm.

Le poids de terre est fonction de la richesse du sol en matière organique. On doit opérer sur un échantillon tel que le carbone présent soit inférieur à 25 mg. (Compte-tenu du titre des solutions on devra verser moins de 40 cc de permanganate, sinon recommencer sur un poids moindre).

- Introduire un poids p de terre dans un erlenmeyer de 500 cc.
- Verser 10 cc de Bichromate de Potassium à la pipette automatique
15 cc d'acide sulfurique (au verseur).
- Agiter et laisser reposer une demi-heure.
- Ajouter environ 200 cc d'eau puis, à la pipette automatique, 20 cc de sel de Mohr afin de réduire le bichromate en excès.
- La solution prend une teinte verte.
- Titrer l'excès de sel de Mohr par du permanganate 0,2 N jusqu'à apparition d'une teinte bleu gris caractéristique.
- Effectuer pour chaque série 4 Témoins à blanc, dont on prendra la moyenne.
- Soit x le nombre de cc versés pour un échantillon
t " " " pour la moyenne des témoins.
T le titre exact de la solution de permanganate
p le poids de terre.

$$\text{On a : C pour mille} = 3,9 \times \frac{(x - t) \times T}{p}$$

Le coefficient 3,9 est déduit du fait que le taux d'oxydation du carbone en gaz carbonique est pris comme égal à 77 %.

On a en outre : matière organique o/oo = Carbone o/oo x 1,73

- Dans cette méthode, seule la solution de permanganate a besoin d'être titrée. Les deux autres solutions sont préparées par pesée au gramme près, et n'ont

...../.....

pas besoin d'être ajustées.

D'autre part, il n'est pas nécessaire d'employer de réactif coloré.

Avec un matériel suffisant, un opérateur effectue 40 dosages dans une matinée.

Un test de reproductibilité effectué sur 12 échantillons ayant une teneur moyenne de 1,76 % en carbone, montre que le coefficient de variation est de 2,2 % et qu'un résultat isolé est vrai à $\pm 0,09$ près en valeur absolue.

Il semble donc qu'une seule décimale suffise à exprimer les résultats de carbone analysé en série.

DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL

I. - REACTIFS

1°) Catalyseur : 2 g du mélange

Sulfate de potassium : 125 g
Sulfate de cuivre : 125 g
Sélénium pur : 25 g

2°) Soude 25 N (1 000 g de soude par litre)

Il faut de 20 à 25 cc de solution pour neutraliser les 15 cc d'acide introduits.

3°) Acide sulfurique N/50 préparé à partir du titrisol 0,1 N

4°) Sulfate d'Ammoniaque 0,1 N titrisol

5°) Acide borique 40 g par litre (dissoudre dans l'eau chaude)

6°) Réactif mixte (virage à pH 5,4)

50 mg bleu de méthylène - 50 cc alcool
100 mg rouge de méthyle - 50 cc alcool

mélanger à parties égales.

II. - MODE OPERATOIRE.

Le principe du dosage est comme d'habitude, la transformation de l'azote en sulfate d'ammoniaque par la méthode Kjeldahl en utilisant un catalyseur au sélénium.

Quelques améliorations ont été seulement apportées dans l'exécution pratique du dosage.

1 à 5 g de terre suivant la richesse supposée en matière organique, sont introduits dans un matras de 500 cc et additionnés de 15 cc d'acide sulfurique pur et de 2 g de catalyseur.

Dans le goulot du matras, on introduit un tube ayant un diamètre légèrement inférieur à celui du col, et dont la longueur est environ

le double de celle du col du matras. Aux premières condensations il se forme entre la paroi intérieure du col et la paroi extérieure du tube un "joint liquide" qui évite l'échappement des vapeurs sulfuriques dans l'atmosphère d'où une plus grande marge dans la conduite du chauffage. On peut, de plus, effectuer les attaques sans disposer d'une hotte.

Lorsque le contenu du matras est blanc (après deux à trois heures environ), on laisse refroidir et on ajoute quelques cc d'eau distillée pour tout rassembler au fond du matras; on adapte celui-ci sur la colonne à distiller (voir figure 2). La solution de soude est versée petit à petit et lorsque le contenu du matras prend une couleur noire, on entraîne à la vapeur l'ammoniaque déplacée.

Trois minutes suffisent pour que la totalité de l'ammoniaque soit entraînée, ce qui correspond à un distillat de 150 cc environ. Ce dernier est reçu dans 10 cc d'acide borique à 4 % et quelques gouttes du réactif mixte. Le dosage s'effectue à l'acide sulfurique N/50, pendant le temps de la distillation suivante.

Chaque série de distillation (25 échantillons) est accompagnée d'un témoin contenant 5 cc de sulfate d'ammoniaque N/10 et qui sert à vérifier le bon fonctionnement de l'appareil.

Le coefficient de variation, obtenu sur une série de 12 échantillons est de 2,3 % (très voisin par conséquent de celui du carbone). Un résultat isolé, pour une teneur moyenne de 1,32 o/oo est vrai à $\pm 0,07$. Une décimale suffit donc pour exprimer l'azote organique (exprimée en o/oo de terre).

Au cours du stockage, l'azote total ne subit guère de variations quantitatives puisque d'avril 59 à mars 60, on a obtenu, sur un même échantillon les résultats suivants : 1,71 - 1,60 - 1,67 - 1,65 - 1,64 - 1,68 - 1,71 - soit une variation maximum à peine supérieure à l'erreur sur un résultat.

Signalons toutefois qu'un nouveau dosage effectué en août a donné 1,81 sans qu'on puisse en déceler la cause.

DOSAGE DE L'HUMUS (9)

I. - REACTIFS

- Fluorure de sodium neutre 15 g/litre
- Acide oxalique 8 g/litre
- Permanganate exactement 0,1 N.

II. - MODE OPERATOIRE

5 ou 10 g de sol - 100 cc de F Na 15 o/oo - dans un bécher de 250 cc pendant 24 heures. Agiter de temps en temps - Filtrer sur filtre plissé.

1. - Matière humique totale (MHT)

Prélever 5 cc du filtrat dans un erlen de 100 cc.

Ajouter 20 cc de MnO_4K N/10.

" 1 cc de SO_4H_2 pur

Mettre au bain-marie 30 minutes.

Ajouter 25 cc d'acide oxalique N/10.

Titrer en retour par le MnO_4K N/10.

Pour chaque série passée sur le bain-marie, il convient d'ajouter trois témoins constitués par 20 cc de MnO_4K - 1 cc de SO_4H_2 - 25 cc d'acide oxalique. Ces témoins doivent passer sur le bain-marie en même temps que la série à doser. Dans ces conditions,

si T est le volume moyen de MnO_4K N/10 versé pour les 3 témoins,

x le volume de MnO_4K N/10 versé pour 1 dosage,

on admet que la quantité d'humus est proportionnelle à x - T et que 1 cc de MnO_4K N/10 = 1 mg d'humus.

2. - Matière humique précipitable (MHP).

On prélève 50 cc du filtrat d'extraction à la pipette,

On précipite par 5 cc de SO_4H_2 pur - après une nuit, on filtre sur filtre sans cendres - on lave à l'eau acidulée par SO_4H_2 - et on redissout par NaOH 0,5 % dans une fiole jaugée de 50 cc - on prélève 5 cc et on dose exactement comme MHT. Les témoins doivent être alors constitués par 5 cc de NaOH 0,5 % + 20 cc MnO_4K + 1 cc SO_4H_2 + 25 cc acide oxalique.

.../...

Exemple de calcul

Si 10 g de sol et 100 cc de fluorure :

soit T cc de MnO_4K N/10 versés pour la moyenne des témoins,
 x " " un dosage,

$$\text{MHT o/oo} = 1 \times (x - T) \times \frac{100}{5} \times \frac{1}{10} = (x - T) \times 2$$

$$\text{MHP o/oo} = 1 \times (x - T) \times \frac{50}{5} \times \frac{100}{50} \times \frac{1}{10} = (x - T) \times 2$$

REMARQUES AU SUJET DU DOSAGE.

- 1.- la prise de 5 cc ne doit pas contenir plus de 3,6 mg de carbone, c'est-à-dire que le volume de MnO_4K N/10 réellement utilisé ($v_x - v_T$) ne doit pas être supérieur à 12 cc - sinon il faut diminuer la prise.
- 2.- Après l'addition de l'acide oxalique, la solution doit être parfaitement incolore. Si elle reste jaune, c'est que la prise est trop forte.
- 3.- La température dans les erlenmeyers sur le bain-marie doit être d'environ 95°.
- 4.- Si on effectue les témoins dans les conditions énoncées ci-dessus, il n'est pas nécessaire de connaître exactement le titre de l'acide oxalique.
- 5.- Nous avons remarqué que lorsque l'on dose la fraction précipitable (MHP) et la fraction soluble restante (MHS), la somme MHP x MHS est toujours supérieure à MHT. Ceci a été remarqué dans beaucoup d'autres laboratoires, mais on ne sait pas bien pourquoi.
- 5.- La correspondance 1 cc MnO_4K N/10 = 1 mg d'humus paraît assez arbitraire. En effet, on sait seulement que 1 cc de MnO_4K N/10 oxyde 0,3 mg de carbone, il faut donc admettre que l'humus a une composition constante en carbone voisine de 33 % ? Ce qui est loin d'être vrai.
- 7.- Au laboratoire, nous avons fait faire un bain-marie commode où les oxydations peuvent se faire en série.

Il est constitué par une cuve carrée avec, à deux ou trois centimètres du fond, une plaque de tôle percée de petits trous; au-dessus une autre plaque percée de trous légèrement plus grands que les erlenmeyers. De cette façon, la température est très homogène et on ne risque pas de surchauffes qui peuvent fausser les résultats.

- 8.- Le rapport Sol/fluorure influe beaucoup sur la quantité d'humus trouvée surtout dans le cas de sols riches.

.../...

Ainsi pour la matière humique totale (MHT), on a obtenu les résultats suivants (en % de MHT) :

N° échantillons	100 cc de fluorure		
	5 g de sol	10 g de sol	20 g de sol
41 201	5,3	3,4	1,9
41 401	5,2	3,3	1,7
44 402	4,0	2,7	1,7
41 102	3,9	2,6	1,6
44 201	1,8	1,8	1,2

Il est donc recommandable de prendre 5 g de sol, ce qui permet de doser avec une précision suffisante jusqu'à 0,3 - 0,5 % MHT dans le sol. Au-dessous, on pourra prendre 10 g de sol.

9. - Reproductibilité : pour une teneur de 1,28 % en MHT (moyenne de 12 dosages le coefficient de variation est 4,7 % - un résultat isolé est vrai à $\pm 0,14$).

MESURE DU pH

La mesure du pH s'effectue à l'électrode de verre :

- soit sur pâte de sol,
- soit avec un rapport sol-solution défini.

La solution peut être constituée par de l'eau ou par du KCl^{N} ou encore par du CaCl_2 0,01 M.

La mesure du pH du sol en suspension dans une solution de sel neutre donne généralement des résultats inférieurs à ceux du pH (H_2O) du fait que des ions H^+ sont déplacés. En outre, les résultats sont plus indépendants de la saison, du rapport sol/solution, etc...

Quoi qu'il en soit, au laboratoire les mesures sont effectuées sur sol saturé d'eau.

La mesure elle-même est fort simple, rapide, et la reproductibilité est excellente, tant que l'on se sert d'un même appareil. Sur une seule série de mesures, le coefficient de variation est rarement supérieur à 1 % et un résultat isolé est entaché d'une erreur de $\pm 0,1$ unité.

Des variations dans le temps n'ont pas été constatées pour un même échantillon, ainsi :

	<u>juin 1959</u>	<u>octobre 1959</u>	<u>juillet 1960</u>
pH	5,1 5,2	5,1 5,1	5,15 5,1

Par contre, les résultats peuvent varier d'une façon très sensible suivant les types d'appareils utilisés.

Une même série de 16 échantillons analysés en même temps ont donné les résultats suivants :

type d'appareil	Philips	Radiometer	Beckman
moyenne des 16 mesures	6,45	6,25	6,60
erreur possible sur 1 résultat	$\pm 0,10$	$\pm 0,08$	$\pm 0,12$

Il convient donc, dans le cas d'essais agronomiques par exemple, d'utiliser toujours le même appareil.

CAPACITE D'ECHANGE

On a beaucoup écrit sur cette caractéristique du sol, et sur les méthodes pour la mesurer. (10)

Le mode opératoire qui a été choisi au laboratoire est basé sur des considérations d'ordre essentiellement pratique : rapidité, facilité matérielle.

PRINCIPE :

On suppose que dans l'échantillon traité par l'acétate d'ammonium pour l'extraction des bases échangeables, celles-ci ont été remplacées par l'ion NH_4^+ , qui a également déplacé les ions H^+ . L'excès d'ions ammonium est éliminé par passage de l'alcool à 60° , puis les ions NH_4^+ adsorbés sont à leur tour déplacés par l'ion sodium - on dose NH_4 .

REACTIFS NECESSAIRES : pour 100 échantillons,
10 litres alcool à 60° : mélanger 6,7 litres alcool 90°
à 3,3 litres d'eau.

Vérifier la neutralité au bleu de bromothymol.

10 litres de solution de NaCl : 1 kg de NaCl pur + 4 cc HCl pur
pour le dosage de NH_4^+ , on peut employer les mêmes réactifs que pour la distillation de l'Azote total.

MODE OPERATOIRE :

Après l'extraction des Bases échangeables, la terre est laissée dans le percolateur et on laisse drainer l'acétate d'ammonium :

- on fait passer ensuite par petites fractions de 15 à 20 cc., les 100 cc d'alcool - on laisse à nouveau le sol s'égoutter. On percole alors par 100 cc de chlorure de sodium et on peut récupérer directement dans les matras de distillation, ou dans des fioles que l'on transvase ensuite. On ajoute quelques gouttes de phtaléine et on entraîne à la vapeur après avoir alcalinisé à la soude ou mieux à la magnésie.
- on titre avec SO_4H_2 0,1 N - pour 10 g de terre le nombre de cc versé = T en méq %.
- on effectue toujours un à blanc par série en percolant du sable grossier.

REPRODUCTIBILITE

Dans les conditions où nous opérons, elle est médiocre; le coefficient de variation est de : 6 % pour T = 11 méq %
9 % pour T = 28 méq %

BASES ECHANGEABLES

On désigne sous le nom de bases échangeables, les éléments adsorbés par le complexe colloïdal du sol (colloïdes minéraux et colloïdes organiques). Ces éléments sont extraits par échange d'ions; on se contente dans la grande majorité des cas de doser K, Na, Ca, Mg.

Le principe même de l'échange d'ions laisse supposer un certain nombre de possibilités quant au choix de l'ion de déplacement, et aussi des conditions dans lesquelles s'effectuera ce déplacement (valeur du pH notamment). Toutes les méthodes préconisées ont leurs avantages et leurs inconvénients et il n'est pas possible d'en faire ici l'examen. (11)

Au laboratoire, la méthode d'extraction adoptée est celle à l'Acétate d'Ammonium normal et neutre. L'emploi de ce réactif est très répandu et rend ainsi les comparaisons plus faciles. La détermination des éléments échangeables comprend trois stades :

- 1°) l'extraction et le traitement des extraits,
- 2°) le dosage de Ca et Mg par complexométrie,
- 3°) le dosage de K et Na par photométrie.

Le dosage de K et Na par photométrie est le plus communément utilisé; les méthodes chimiques au cobalti-nitrite, tétraphénylborate, pour K, à l'acétate triple pour Na, sont en effet par trop longues et délicates pour qu'il y ait la moindre discussion à ce sujet. Le dosage de K à la flamme dans les engrais est d'ailleurs maintenant normalisé.

Par contre, on pourrait aussi bien doser Ca au photomètre. Mais outre que les interférences sont plus sensibles, il semble aussi convenable de doser cet élément par complexométrie puisqu'en fait Mg est obtenu par différence entre (Ca + Mg) et Ca.

Le dosage du magnésium reste le plus imprécis et n'est guère réalisable correctement par photométrie, à moins d'avoir des appareils très perfectionnés et coûteux. La méthode complexométrique paraît assez satisfaisante, mais le coefficient de variation est important.

A. - EXTRACTION - TRAITEMENT DU FILTRAT.

I. - REACTIFS

- 1) Acétate d'Ammonium cristallisé : 136 g/litre.

ou encore pour 10 litres de solution :

- 600 cc d'acide acétique pur
- 830 cc d'Ammoniaque pure 22° B.

Quel que soit le procédé de préparation, on neutralise la solution à pH 7 en présence de bleu de bromothymol (teinte bleu vert).

- 2) Acide chlorhydrique environ 0,2 N (acide pur dilué 50 fois)
- 3) Ammoniaque au 1/3 (environ 5 N).
- 4) Rouge de méthyle à 0,1 g pour 100 cc d'alcool 60°.
- 5) Chlorure d'ammonium à 1 %.

II. - MODE OPERATOIRE.

Afin de pouvoir commodément déterminer la capacité d'échange sur le même échantillon que les bases, on a choisi le rapport sol/solution = à 1/15, c'est-à-dire 10 g de sol pour 150 cc de solution. On procède par percolation,

Les percolateurs sont constitués par des tubes de 15 cm de long et de 4 cm de diamètre; (voir fig. n° 4) en adaptant à l'extrémité inférieure un petit tuyau de caoutchouc et une pince on peut régler le débit à volonté; on recueille le percolat dans des fioles de 150 cc.

En même temps que les bases, on extrait une quantité plus ou moins importante de matières organiques et d'hydroxydes - qu'il convient d'éliminer, parce qu'ils peuvent être gênants dans la suite des opérations.

- Les extraits sont évaporés à sec sous épiradiateurs dans des capsules de silice de 60 cc de capacité environ, puis passées 5 minutes au four à 450°. On se débarrasse ainsi de l'acétate et des matières organiques.
- Le résidu est repris par 20 cc d'HCl 0,2 N à chaud, ce qui permet de redissoudre une quantité de bases correspondant à une teneur de 40 méq % g de terre. Si la solution est encore jaune au rouge de méthyle, on ajoute 20 cc supplémentaires d'HCl (solution rouge).
- Dans le cas de sols peu riches en hydroxydes, on peut se contenter de filtrer; mais dans beaucoup de cas, lorsqu'il s'agit de sols tropicaux, il convient d'éliminer Fe et Al tout au moins en majeure partie :
- On verse donc l'ammoniaque goutte à goutte dans la solution jusqu'à la teinte jaune - les hydroxydes précipitent. On sépare sur un petit filtre, on rince par 1 cc de Chlorure d'ammonium. Le filtrat (25 cc en moyenne) de cette séparation est recueilli dans une fiole jaugée de 100 cc et amené au volume avec HCl 0,2 N.

III. - DOSAGE DE Ca, Mg PAR COMPLEXOMETRIE.

Ce type de dosage est basé sur la formation de complexes entre les ions métalliques que l'on veut doser, et certains composés organiques. Les complexes doivent être stables et solubles dans l'eau.

Les composés organiques comolexants les plus employés sont
l'acide nitrile triacétique (complexon I)
l'acide éthylène diamine tétracétique (complexon II ou E D T A)
et surtout le sel disodique de ce dernier acide (complexon III, versénate, Trilon B).

Le complexe avec les alcalino-terreux se fait à raison de 1 Ca ou 1 Mg pour 1 molécule d'E D T A.

PRINCIPE DES DOSAGES DE Ca et Mg

A la solution à doser, amenée à un pH convenable, et en présence d'un indicateur approprié, on ajoute le complexon à la burette; l'indicateur garde sa coloration tant que l'ion à doser existe encore sous forme métallique le virage se produit lorsque le métal est entièrement complexé. C'est en fait un dosage volumétrique extrêmement simple. Le seul point à ne pas perdre de vue est la valeur du pH. Lorsque celle-ci n'est pas correcte, le virage est mauvais et les résultats faussés.

Il faut éviter la présence de trop grandes quantités d'hydroxydes et de sels ammoniacaux (ces derniers sont gênants seulement dans le cas du dosage de Ca).

DOSAGE DU CALCIUM

I. - REACTIFS

1°) Solution 0,02 N de sel disodique de l'acide E. D. T. A. (complexon III).

Pour deux litres de solution, peser 7,8 g de sel et compléter au volume par de l'eau distillée.

Le titre exact est déterminé par titrage avec la solution étalon Ca.

2°) Solution étalon Ca - 1,001 g de CaCO_3 pur et sec + 2 cc d'HCl pur + eau distillée. Ajuster à 1 litre. La solution est 0,02 N.

3°) Solution tampon (pH 12).

NaOH 5 N (200g de soude pure par litre).

4°) Indicateur :

Calcéïne - Dans 100 cc de soude 0,1 N (4 g/litre), dissoudre :

0,2 g de calcéïne

0,1 g de thymol-phtaléïne.

II. - MODE OPERATOIRE. (12)

A une prise de 25 cc de l'extrait : ajouter environ 20 cc d'eau, puis 5 cc de soude tampon à la pipette automatique - enfin 3 ou 4 gouttes de calcéïne. Titrer immédiatement avec agitateur magnétique jusqu'au virage (du vert fluorescent au violet).

Simultanément, il convient d'effectuer une série de 4 ou 5 mesures avec 5 cc de solution étalon.

Calculs :

soit n cc la moyenne versée pour les 5 étalons

1 cc de complexon = $0,02 \times \frac{5}{n}$ m.é.q. de Ca (avec n $\neq$ de 5)

d'où en partant de 10 g, et avec un aliquote de 25/100 cc :

$$\begin{aligned} \text{Ca méq p. 100 g de terre} &= \text{ccu} \times 0,02 \times \frac{5}{n} \times \frac{100}{25} \times \frac{100}{10} = \\ &= \text{ccu} \times 0,8 \times \frac{5}{n} \end{aligned}$$

$$\neq \text{ccu} \times 0,8$$

DOSAGE DU CALCIUM + MAGNESIUM

I. - REACTIFS

1°) La solution complexante est évidemment la même que pour Ca.

2°) Solution étalon Mg - 0,02 N

(NO₃)₂ Mg 6H₂O - pur et sec - 2,564 g dans un litre d'eau.

3°) Solution tampon : (pH 10)

- 67,5 g de NH₄Cl pur dans 20 cc d'eau distillée

+ 570 cc d'ammoniaque pure (25° B)

+ 10 g de complexonate de Magnésium

Amener à 1 litre avec de l'eau distillée.

4°) Réactif :

0,200 g de noir ériochrome T

10 cc de Triéthanolamine

40 cc d'alcool méthylique

II. - MODE OPERATOIRE (12)

A une prise de 25 cc de l'extrait, on ajoute : _____

5 cc du tampon

5 gouttes de noir ériochrome

Titrer immédiatement jusqu'à virage du violet au bleu pur.

Les calculs se font de la même façon que pour Ca.

Nota :

- On recommande dans la littérature d'effectuer le titrage vers 40°, mais nous avons obtenu des résultats identiques à froid.

- la triéthanolamine rend le colorant plus stable et bloque les traces d'hydroxydes.

- le complexonate de Mg est ajouté systématiquement pour améliorer le virage.

Reproductibilité des dosages de bases échangeables

- La reproductibilité sur une même solution est très bonne (coefficient de

variation inférieur à 1 %). Cependant celle que nous testons l'est moins du fait des différences provenant de l'échantillonnage, de l'extraction et du traitement des extraits.

Sur une série de 12 échantillons identiques, nous avons obtenu les résultats suivants :

Ca : coefficient de variation : 6 % pour une teneur de 4,6 méq %
1 résultat isolé est valable à $\pm 0,5$ près.

Mg : coefficient de variation : 12 % pour une teneur de 1,8 méq
1 résultat isolé est valable à $\pm 0,5$ près.

Par ailleurs, les dosages de Ca et Mg échangeables effectués par complexométrie au laboratoire, ont été comparés à ceux effectués par spectrographie à l'I. D. E. R. T. Bondy (voir tableau). Bien qu'on note des écarts assez importants sur les résultats individuels, l'interprétation reste la même. On note cependant, dans certains cas, des divergences plus importantes, en ce qui concerne le magnésium notamment.

Comparaison des résultats de Ca Mg par complexométrie et photométrie de flamme (en méq pour 100 g de terre)

Echant.	CALCIUM		MAGNESIUM	
	Complexo Hann	Spectro Bondy	Complexo Hann	Spectro Bondy
FO A ₅	5,9	5,1	1,8	1,7
B ₅	5,5	5,9	2,2	2,3
C ₅	5,0	4,9	1,2	1,6
D ₅	5,2	5,2	2,8	2,3
E ₅	5,8	6,1	2,4	2,2
moy.	5,48	5,44	2,08	2,02
FO A ₇	4,7	4,8	1,2	1,2
B ₇	4,2	4,2	1,4	1,5
C ₇	4,6	4,2	1,6	1,8
D ₇	4,7	4,4	1,8	1,5
E ₇	4,6	4,7	1,8	1,4
moy.	4,56	4,46	1,56	1,48

DOSAGE DE K, Na PAR PHOTOMETRIE DE FLAMME

S'effectue sur l'extrait de sol amené à 100 cc après prélèvement des aliquotes destinés au dosage de Ca, Mg.

CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DU PHOTOMETRE.

L'appareil a été réalisé en collaboration avec M. J. SUSINI et les établissements LECHEM à DAKAR.

Il comprend :

- un système d'aspiration et un brûleur type BEAUDOIN.
- un ensemble pour chaque élément K et Na, composé :
 - d'un diaphragme réglable
 - d'un filtre interférentiel Balzers type B 40. (13)

ces ensembles sont mobiles et on peut passer rapidement d'un élément à l'autre.

- une cellule photoélectrique reliée par l'intermédiaire d'un réducteur d'intensité à un galvanomètre dont l'échelle de lecture est de 300 mm. (14)
- la flamme est alimentée par le mélange air-acétylène contrôlé au moyen de débit-mètres :

pour l'air la graduation va de 0 à 15 litres minute
pour l'acétylène 0 à 1,5 litres minute.

les débits utilisés sont respectivement de 9 et 0,8 litres minute.

DOSAGE DU POTASSIUM

Les solutions étalons sont préparées à partir du carbonate anhydre pur et sec.

Solution de Stock : S_1 à 5 000 γ de K par cc
soit 8,833 g de carbonate anhydre dans 1 litre d'HCl 0,2 N environ.

Solution S_2 - à 1 000 γ de K par cc soit 1,767 g de carbonate/litre.

A partir de ces 2 solutions, on prépare la gamme étalon par dilutions avec HCl 0,2 N.

<u>Solution S₁</u>		<u>Solution S₂</u>	
30 cc à 1 000	→ 150 γ/cc	20 cc à 1 000	→ 20 γ/cc
20 cc à 1 000	→ 100 γ/cc	10 cc à 1 000	→ 10 γ/cc
10 cc à 1 000	→ 50 γ/cc	5 cc à 1 000	→ 5 γ/cc
		2 cc à 1 000	→ 2 γ/cc
		1 cc à 1 000	→ 1 γ/cc

Pour la sensibilité 1 du réducteur d'intensité, cette gamme couvre l'échelle de lecture

γ/cc	lecture	méq % (10 g de terre)	méq % (25 g de terre)	γ/cc	lecture	méq % (10 g de terre)	méq % (25 g de terre)
1	2	0,025	0,01	20	48	0,5	0,2
2	4	0,05	0,02	50	112	1,25	0,5
5	11	0,12	0,05	100	208	2,5	1,0
10	23	0,25	0,1	150	300	3,7	1,5

Grâce à l'étendue de l'échelle de lecture, on peut donc doser avec une précision suffisante de 0,05 à près de 4 méq % de K.

Pour les sols excessivement riches, il est possible de diluer la solution ou de réduire l'intensité transmise par la cellule. Ce cas est extrêmement rare dans l'analyse des sols tropicaux.

Pour les sols très pauvres, on peut percoler 25 g au lieu de 10 et descendre alors jusqu'à 0,02 méq %, ce qui est considéré comme une teneur extrêmement faible.

- Le filtre utilisé pour le potassium est un filtre Balzers dont le coefficient de transmission est de 40 %, la longueur d'onde est de 768 mμ.

MODE OPERATOIRE

1) L'appareil est mis en marche environ pendant 15 minutes avant de commencer les dosages.

2) on vérifie - le débit d'air - 9 litres/minutes
d'acétylène 0,8 litres/min.

- l'aspiration de la solution (2 à 3 sec.)

- 3) On ajuste l'étalon 150 γ /cc à 300 et on trace la courbe à l'aide des autres solutions.
- 4) On passe les échantillons.
- 5) On vérifie 2 étalons tous les 10 ou 15 échantillons.

- Les interférences dues aux autres éléments sont négligeables. Ainsi pour Ca, on a obtenu les résultats suivants (lectures) :

	Ca = 0	Ca = 0,5 még %	Ca = 1,25 még %	Ca = 12,5 még %
pour 0,1 még % K	14	15	14	15
pour 1 még % K	215	222	217	210

Pour les sols pauvres ou bien dans le cas d'essais agronomiques où les teneurs en K sont susceptibles d'être très voisines, on peut utiliser un filtre de meilleure transmission 74 %, le Wratten 88 A par exemple. (15) Avec ce filtre, il est possible de couvrir l'échelle de lecture du galvanomètre avec une gamme de concentrations allant de 1 à 100 γ de K par cc - ce qui donne une sensibilité de 3 divisions par γ /cc au lieu de 2 pour le filtre Balzers.

- Il est certain qu'il existe des appareils du commerce susceptibles de donner une meilleure sensibilité, mais d'après ce que l'on sait de l'hétérogénéité des sols, il n'apparaît pas nécessaire d'obtenir une très grande précision. D'autre part, le coefficient de variation de la méthode étant de 5 % (Bondy), un résultat isolé pour une teneur de 0,5 - 0,6 még % par exemple est valable à $\pm 0,07$. Ici encore une décimale suffit. Il apparaît donc plus intéressant d'avoir une sensibilité moindre et une échelle de lecture plus grande, ce qui permet d'éviter les dilutions fréquentes.

Calcul: de la concentration obtenue en γ /cc, d'après les courbes d'étalonnage on déduit K en még %, d'après la formule :

$$K \text{ még \%} = \gamma / \text{cc} \times 0,0256 \text{ pour 10 g de sol et un extrait amené à 100 cc.}$$

Coefficient de variation pour K de 3 à 5 % - mais très variable avec les teneurs.

DOSAGE DU SODIUM

Le filtre utilisé transmet également 40 % de la lumière pour une longueur d'onde de 589 m μ .

Dans la plupart des cas, on utilise la sensibilité 10 du réducteur, ce qui permet dans les conditions adoptées pour l'extraction de doser sur l'échelle de lecture de 0 à 1 méq % de Na, entre lesquelles se situent les teneurs les plus fréquentes pour les sols non salés.

Dans le cas de teneurs plus élevées (sols salés ou sols à alcalis), on peut utiliser la sensibilité 30 (0 à 5 méq % Na) avec une gamme d'étalons appropriés. Au-dessus de 5 méq %, il vaut mieux diluer.

Solutions étalons :

Les sols salés ou à alcalis ne sont que rarement dosés au laboratoire, aussi le sodium est-il l'élément dont l'interprétation nécessite le moins de précision. Par ailleurs, les interférences étant sensibles, nous avons préféré étalonner les gammes directement en méq % de façon à apprécier plus rapidement les différentes concentrations.

Pour cela, on prépare une solution de Stock (S) 0,1 N, soit par pesée de carbonate soit, plus simplement, à partir d'une ampoule Titrisol Merck de NaCl ou Na₂CO₃.

A partir de cette solution de Stock, on en prépare 2 autres :

Solution S₁ : 100 cc de S à 1 000 (HCl 0,2 N) = 0,01 N

S₂ : 100 cc de S à 2 000 (HCl 0,2 N) = 0,05 N

La première solution (S₁) sert à établir la gamme courante :

			pour 10 g de terre
10 cc à 1 000	→	2,38 γ /cc de Na	0,1 méq % Na
25 cc à 1 000	→	5,75 γ /cc de Na	0,25 méq % Na
50 cc	"	-----	0,50 méq % Na
75 cc	"	-----	0,75 méq % Na
100 cc	"	-----	1,0 méq % Na

La seconde solution (S₂) permet d'obtenir des concentrations plus élevées, utilisées avec la sensibilité 30 du réducteur :

10 cc à 1 000	→	0,5 méq % Na
25 cc	→	1,25 méq % Na
50 cc	→	2,50 méq % Na
100 cc	→	5,0 méq % Na

Les lectures moyennes sont les suivantes :

<u>sens. 1</u>	0,1 méq %	- 30	0,75 méq %	- 180
	0,25 "	- 65	1,0 "	- 240
	0,50 "	- 125		

<u>sens. 3</u>	0,5 méq %	- 40	2,5 méq %	- 140
	1,25 méq %	- 90	5 "	- 200

On notera qu'au-dessus de 2,5 méq %, la courbe s'aplatit fortement, c'est pourquoi au-delà de 5 méq % il vaut mieux diluer.

Interférences

avec les solutions précédentes, on a étudié les interférences possibles des 3 autres éléments Ca, Mg, K.

1) Interférence de Ca sur Na (concentrations apparentes)

Conc. en Na	+ 2,5 méq % Ca	+ 5 méq % Ca	+ 10 méq % Ca
0,1 méq %	0,105	0,11	0,12
0,25 méq %	0,25	0,26	0,26
0,50 méq %	0,51	0,51	0,52
0,75 méq %	0,75	0,76	0,77
1,0 méq %	1,02	1,02	1,03

On admettra que les interférences dues à Ca seul sont négligeables, compte-tenu de la précision recherchée.

2) Interférences de Mg sur Na

Un tableau analogue montre que l'erreur due à Mg seul est du même ordre de grandeur que celle due à Ca, et dans le même sens.

.... /

3) Interférence de K sur Na

Na réel	0,25	0,50	1,0	2,0	5,0	K en ← méq %
0,1	0,105	0,11	0,115	0,125	-	concentra- tion apparente en ← Na
0,25	0,25	0,27	0,28	0,29	-	
0,50	0,51	0,55	0,56	0,60	-	
0,75	0,76	0,80	0,82	0,91	-	
1,0	1,02	1,05	1,07	1,11	1,4	
2,5	nd	nd	nd	2,7	3,0	
5,0	nd	nd	nd	6,0	7,0	

- Concentrations apparentes en Na suivant les valeurs de K (en méq %)

L'influence de K seul est donc sensible, mais à la rigueur, le fait de ne pas en tenir compte ne fausserait guère l'interprétation des résultats, sauf à partir de 2 méq % en K ou Na (cas des sols salés, ou bases totales).

En fait, on trouve, dans les solutions du sol, les trois éléments susceptibles d'interférer; on a donc mesuré sur des solutions synthétiques l'effet de ces 3 interférences simultanées.

Na réel méq %	en m. é. q. %		
	+ 0,5 K + 2,5 Ca + 2,5 Mg	+ 1 K + 5 Ca + 5 Mg	+ 2 K + 10 Ca + 10 Mg
0,1	0,12	0,15	0,17
0,25	0,28	0,32	0,34
0,50	0,53	0,58	0,62
0,75	0,80	0,86	0,90
1,0	1,07	1,11	1,15

Il conviendra donc d'en tenir compte lorsqu'on voudra déterminer Na avec une certaine précision dans des sols riches en potasse et en alcalino-terreux.

Pour cela, on trace les courbes correspondantes au tableau ci-dessus, et on corrige, par interpolation, les teneurs trouvées pour Na.

Le mode opératoire est le même que pour K, on a directement Na en méq %, si on est partie de 10 g / 100 cc. On corrige par un facteur approprié si ces quantités ont dû être modifiées.

3. Réactif d'utilisation :

100 cc de réactif I
 100 cc de réactif II
 70 cc d'acide nitrique pur
 Ajuster à 500 cc/

Ce réactif ne se conserve pas bien. Il ne faut donc pas le préparer en grande quantité (Conservation : 1 mois).

C. - SOLUTIONS ETALONS.

Phosphate mono-potassique pur : ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ - Peser 1,915 g de ce sel - Ajouter 50 cc d'acide nitrique pur - Ajuster à 1 litre - La solution contient 1 mg de P_2O_5 par cc - A partir de cette solution, on fait des solutions correspondant aux concentrations à déterminer. On notera qu'une concentration de 1,7 cc dans la solution mesurée correspond à 2,7 cc dans le filtrat, soit 800 % de P_2O_5 pour 2 g de sol ou 0,4 o/oo.

Il convient, pour chaque série d'extraction, d'effectuer un témoin à blanc, que l'on traitera comme les échantillons et sur lequel on ajustera le zéro du colorimètre.

- Si le filtrat est trop concentré, on peut prendre des parties aliquotes de 10 cc ou 5 cc et compléter à 20 cc avec la solution d'extraction, avant d'ajouter les 20 cc de réactif.
- Il faut que la solution contienne au moins 10 % de P_2O_5 lorsque l'on ajoute le réactif. Ceci suppose que le sol doit contenir au moins 0,1 o/oo de P_2O_5 assimilable.

D'après ce que nous en savons, on peut doser jusqu'à 0,04 o/oo.

D. - REPRODUCTIBILITE.

Le coefficient de variation, évalué pour 12 dosages, est de 6 % environ. Erreur sur un résultat isolé : $0,19 \pm 0,02$. On peut donc laisser 2 décimales, d'autant que les variations dans le sol sont souvent faibles.

ATTAQUE NITRIQUE

Elle permet de doser les éléments dits totaux et principalement les bases (K - Ca - Mg), ainsi que le phosphore. La détermination du Fer total se fait sur attaque chlorhydrique (voir plus loin).

A. - ATTAQUE PROPREMENT DITE.

- Se fait sur 5 ou 10 g de terre (suivant la richesse supposée du sol) dans des erlenmeyers de 100 cc.
- Les erlenmeyers sont munis d'un petit entonnoir contenant une bille de verre afin d'éviter une évaporation trop intense au cours de l'attaque.
- On introduit à l'aide d'un verseur, 30 cc d'acide nitrique pur, et on porte sur plaque chauffante électrique, réglée pour une ébullition modérée.
- L'attaque dure 3 heures. Il convient de veiller à ce que l'ébullition soit maintenue tout en évitant d'aller à sec.
- Au bout de 3 heures, on ajoute quelques cc d'eau chaude pour rincer entonnoirs et erlens, et on filtre sur filtres plissés dans des fioles de 150 cc. On rince à l'eau chaude jusqu'à ce que 3 gouttes du filtrat ne colore plus en rouge une solution de sulfocyanure. Les fioles sont ajustées à 150 cc après refroidissement.
- On homogénéise la solution et on prélève un aliquote de 50 cc pour le phosphore. Le reste sert pour la détermination des bases.

B. - DOSAGE DU PHOSPHORE TOTAL

I. - PRINCIPE.

On pourrait utiliser la colorimétrie du phosphovanadomolybdate; toutefois Fe^{+++} toujours présent en grandes quantités gêne fortement. On pourrait l'éliminer par passage sur résine. Mais faute de place, la batterie de colonnes d'échange n'a pu être installée. On précipite donc le phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammonium, lequel est ensuite dissous dans un excès de soude. On détermine cet excès par dosage en retour à l'acide sulfurique de titre connu. La méthode est assez peu précise, mais relativement rapide.

II. - REACTIFS NECESSAIRES.

1°) Réactif nitro-molybdique sulfaté.

a) dans un récipient de 5 litres :

- 2,25 litres de NO_3H pur additionné de 250 g de sulfate d'ammonium.

b) sur 750 g de molybdate d'ammonium pulvérisé, verser 2 litres d'eau bouillante. Agiter - Refroidir après dissolution totale.

Verser doucement la solution (b) dans la solution (a), au centre du récipient et en agitant constamment.

La solution doit être conservée à l'abri de la lumière.

2°) Mélange sulfonitrique.

Dans un flacon de 2 litres :

- environ 1 litre d'eau distillée
- 800 cc NO_3H pur
- 60 cc de SO_4H_2 pur

On complète à 2 litres avec de l'eau.

3°) Sulfate de sodium neutre.

20 g de sulfate de soude pour 1 litre d'eau. Ajouter quelques gouttes de bleu de bromophénol. La solution doit prendre une teinte violette - Sinon, ajouter goutte à goutte une solution de soude à 0,5 % jusqu'à obtention de la couleur violette.

4°) Formol phthaléiné.

0,5 g de phthaléine du phénol; on ajoute du formol goutte à goutte de façon à former une pâte, on achève de dissoudre dans 750 cc de formol. On ajoute ensuite, goutte à goutte, jusqu'à teinte rosée, une solution de soude environ 0,1 N (0,4 %).

5°) Solutions de titrage.

- solution de soude 0,1 N (4 g par litre)
- solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N (ampoules titrisols).

II. - MODE OPERATOIRE.

Pour obtenir un précipité de composition aussi constante que possible il est nécessaire de respecter un certain nombre de conditions, d'où un mode opératoire qu'il convient de suivre rigoureusement :

- la prise de 50 cc est évaporée dans des petits béchers jusqu'à 10 cc environ
- ajouter 15 cc du mélange sulfonitrique,
- chauffer jusqu'à ébullition commençante,
- retirer du feu, et verser lentement, au milieu du bécber et tout en agitant 25 cc du réactif nitro-molybdique sulfaté,
- laisser déposer le précipité jaune qui se forme, agiter une nouvelle fois.
- on peut filtrer au bout de 3 heures si le précipité est assez abondant, dans le cas contraire, on doit attendre une nuit.
- la filtration s'effectue sur filtres bleus et le précipité est rincé par du sulfate de soude jusqu'à coloration violette du filtrat.
- les filtres sont ensuite placés dans les béchers, où s'est effectuée la précipitation. On ajoute successivement 5 cc de phtaléine formolée et 20 cc de soude N/10 - après agitation la solution doit être rouge; si elle est incolore, on ajoute à nouveau 20 cc de NaOH et 5 cc de phtaléine formolée, et ainsi de suite.
- lorsqu'on a obtenu le virage de la phtaléine, on titre en retour par SO_4H_2 , jusqu'à décoloration.

CALCULS. Les équations de réactions montrent qu'un cc de soude 0,1 N correspond à 0,253 mg de P_2O_5 .

Pour chaque quantité de soude utilisée (20, 40 cc), on effectue 2 témoins en titrant directement cette quantité de soude par SO_4H_2 (soit V_1 cc de SO_4H_2 versé).

Si n est le nombre de cc versé pour 1 échantillon :

$V_1 - n$ = le nombre de cc de NaOH 0,1 N utilisé pour dissoudre le précipité;
d'où pour 5 g de sol et un aliquote de 50/150 cc -

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ o/oo} = 0,253 (V_1 - n) \times \frac{150}{50} \times \frac{1}{5} = (V_1 - n) \times 0,152$$

ETALONNAGE. Avec 4 mg de P_2O_5 introduits, on a trouvé successivement : 4,03 - 4,03 - 3,99 - 4,02 mg. La précision est donc satisfaisante.

COEFFICIENT DE VARIATION : pour une série de 12 dosages, on a obtenu un coefficient de variation d'environ 3 %,

soit en P_2O_5 : $2,4 \text{ o/oo} \pm 0,16$.

- L'habitude est d'exprimer les résultats en P_2O_5 , il serait plus logique,

par comparaison avec les autres éléments de les exprimer en P.

C. - DOSAGE DES BASES TOTALES

S'effectue sur les 100 cc de l'attaque nitrique restant après le prélèvement de l'aliquote pour le dosage de P_2O_5 .

Il est nécessaire d'éliminer les hydroxydes, puis les sels ammoniacaux amenés au cours de cette élimination. Ceux-ci gênent en effet pour le dosage de Ca par complexométrie.

- 1°) Les hydroxydes sont précipités à l'ammoniaque à pH 7; la précipitation peut se faire à froid, au pHmètre.
- 2°) Après filtration et lavage, on évapore le filtrat à sec et on détruit les sels ammoniacaux par additions répétées d'eau régale.
- 3°) On reprend par HCl 0,2 N, on amène à 100 et on dose K, Ca, Mg, comme dans le cas des bases échangeables.

Pour une série de 12 échantillons, les écarts sont sensiblement les mêmes que dans le cas des bases échangeables; toutefois, les valeurs absolues étant plus élevées, les coefficients de variations sont plus faibles, on a trouvé :

pour Ca = 8,0 méq % C. $V = 2,2 \%$
 erreur possible sur un résultat isolé $\pm 0,4$ méq

pour Mg = 11,6 méq % C. $V = 3 \%$
 erreur possible sur un résultat isolé $\pm 0,8$ méq.

N.B. L'élimination des sels NH_4 pourrait se faire par passage au four à 450° , mais la sublimation peut entraîner des pertes assez sensibles.

DOSAGE DU FER TOTAL

PRINCIPE. -

Le fer est extrait par HCl pur à ébullition; par passage sur une colonne d'argent, il est amené à l'état de Fe^{++} et immédiatement dosé par le permanganate. La méthode est précise, rapide, et très adaptée aux dosages en grande série (18).

REACTIFS. -

Liquueur de Reinhardt : H_2O : 600 cc
 SO_4H_2 pur : 130 cc
 PO_4H_3 pur : 138 cc
 SO_4Mn : 51 g
 Eau : p. s. p. 1 litre (100 échantillons).

Permanganate 0,05 N (titrisol)

MODE OPERATOIRE :

- Attaque de 5 g de sol par 30 cc HCl pur - 2 heures à l'ébullition.
- Après filtration et lavage à l'eau chaude, on ajuste à 100 cc. On prélève un aliquote de 10, 25, 50 cc, suivant la nature des sols.
- Passage sur la colonne, réception dans un erlen de 500 contenant 10 cc de liqueur de Reinhardt.
- Rinçage de la colonne par 2 fois 100 cc de solution sulfurique à 5 %.
- Dosage immédiat par MnO_4K .

Le temps de passage d'une fraction de 100 cc est d'environ 2 minutes.

1 cc MnO_4K 0,05 N = 2,8 mg Fe.

PREPARATION DU REDUCTEUR A L'ARGENT (19)

Dans un bécher de 600 cc dissoudre 80 g de nitrate d'Ag dans 400 cc d'eau. Ajouter 5 gouttes d'acide nitrique. Dans cette solution, tremper une lame de cuivre dont la largeur est un peu inférieure au diamètre du bécher et agiter lentement. L'argent se dépose et forme des granules. Frotter la lame de temps en temps avec un agitateur pour en détacher l'argent.

Lorsque l'argent ne précipite plus, décanner, rincer 2 ou 3 fois par décantation avec SO_4H_2 5 % et faire passer dans la colonne.

La hauteur du réducteur dans la colonne doit être d'environ 10 cm.

Au fur et à mesure des dosages, l'argent noircit en commençant par le haut. Lorsque plus de la moitié est oxydée, on régénère simplement par l'ammoniaque au 1/5ème.

ETALONNAGE : sur 6 échantillons.
différence entre les extrêmes : 0,1 cc MnO_4 K 0,05 N.

Fe introduit 40,8 mg Fe

Fe trouvé 40,4 mg - Erreur 1 %.

DOSAGE DU FER LIBRE

(d'après D'HOORE) (20)

PRINCIPE :

Extraction par un radical organique en milieu réducteur faiblement acide. Addition de permanganate pour éliminer le réducteur et oxyder le fer. Dosage du fer ferrique par le nitrate mercurieux en présence de sulfocyanure.

REACTIFS :

Acide oxalique à 10 %
 Soude : 50 g pour 100 cc d'eau
 Permanganate à 30 g/litre environ.
 Sulfocyanure d'Ammonium : 40 g/litre.
 Eau oxygénée à 10 %
 Acide sulfurique concentré
 Nitrate mercurieux : 15 g/litre + 25 cc NO_3H .
 Aluminium en fil.

MODE OPERATOIRE :

- 5 g de sol dans un bécher de 800 cc forme haute
- 20 cc d'eau oxygénée à 10 % sur la plaque chauffante, afin de détruire la matière organique. Répéter l'opération si besoin.
- Evaporer à sec.
- Ajouter 400 cc d'eau distillée et 1 cc de soude. Laisser bouillir 10 minutes.
- Introduire alors la spirale d'aluminium et ajouter les 100 cc d'acide oxalique. On se trouve ainsi en milieu réducteur faiblement acide.
- Laisser bouillir jusqu'à décoloration du sol.
- On retire du feu et on ajoute lentement à la pipette bâton 20 cc d' H_2O_2 pour solubiliser l'oxalate ferreux. On retire la spirale d'Al et on laisse sur bain-marie jusqu'à cessation de toute effervescence.
- Laisser refroidir et transvaser dans des fioles de 500 cc. Ajuster et homogénéiser. Laisser décanter quelque temps.
- Prélever 25 cc dans un erlen de 250 cc. Ajouter de l'eau et 1 cc de SO_4H_2 pur. Chauffer jusqu'à ébullition commençante.
- A la burette, ajouter du permanganate environ 2 N jusqu'à coloration rose. On fait alors disparaître cette coloration par addition de 2 ou 3 gouttes d'acide oxalique très étendu (1/100è)

- Laisser refroidir.
- Ajouter 5 cc de sulfocyanure - la solution prend une teinte rouge sang (tout le fer étant sous forme ferrique).
- Titrer par le nitrate mercurieux 0,01 N en versant ce réactif à la burette jusqu'à décoloration totale (fer ferreux).

ETALONNAGE DE LA SOLUTION DE NITRATE MERCUREUX.

On part d'une solution de fer établie par dissolution d'environ 500 mg (pesés très exactement)° de Fer pur dans HCl - on ajuste à 1 litre.

- on effectue des essais sur 10 ou 20 cc de la solution qu'on place dans des erlens de 250 cc.
- on ajoute de l'eau + 1 cc de SO_4H_2 pur
- chauffage jusqu'à ébullition commençante.
- Ajouter goutte à goutte MnO_4K 0,05 N pour être sûr que tout le Fer est oxydé. Eliminer au besoin l'excès de MnO_4K (teinte rose) par 1 ou 2 g de de solution oxalique.
- Après addition de sulfocyanure, on verse NO_3Hg à la burette jusqu'à décoloration.
- On calcule ainsi que 1 cc NO_3Hg = x mg de Fe.
- D'où les calculs : pour une prise de 5 g de terre et un aliquote de 25/500 :

$$\text{Fe o/oo} = \frac{1}{4} x 4 x \text{ cc utilisés.}$$

Comme x est toujours voisin de 0,6 mg; $\text{Fe o/oo} = \text{cc utilisés} \times 2,5$ environ. On peut ainsi faire varier les aliquotes si on a une idée a priori de la teneur en Fer.

REPRODUCTIBILITE :

Sur 1 échantillon, on a obtenu :

$$\text{Fe o/oo} = 15,2 \pm 0,8 \text{ soit un coefficient de variation de } 2,5 \%$$

SOLUTION DU SOL

L'analyse de la solution du sol comprend d'une part la mesure de sa conductivité électrique et d'autre part la détermination des sels solubles dans l'eau (anions et cations).

Ces deux sortes de déterminations ne sont pas faites systématiquement sur tous les échantillons.

La mesure de la conductivité de la solution du sol renseigne déjà d'une manière globale sur la concentration possible en sels. Dans le cas de valeurs élevées, on détermine alors K, Na, Ca, Mg d'une part, Cl et SO_4 de l'autre.

I. - MESURE DE LA CONDUCTIVITE

Cette grandeur étant par définition l'inverse de la résistivité ($C = \frac{1}{\rho}$) on mesure en fait la résistance d'un certain volume de la solution. Cette mesure s'effectue dans une cuve jaugée reliée à un pont de KOLRAUSCH. On obtient une valeur R que l'on multiplie par le coefficient de cuve K. On a alors la résistivité ρ en ohms/cm. Cette valeur étant généralement élevée, son inverse C est faible; aussi l'exprime-t-on en millimhos ou en micro-mhos/cm.

Pour déterminer K, on mesure la résistivité connue (1 210 ohms/cm à 18°) d'une solution de KCl à 0,5 g/litre; on a :

$$K = A \frac{1\,210}{R} \quad A = \text{facteur de correction dépendant de } t^\circ$$

MODE OPERATOIRE

La conductivité étant fonction de la concentration en sels solubles, il convient de toujours spécifier le rapport eau/sol lors de la mesure.

Les meilleurs résultats seraient obtenus sur sol à saturation mais la méthode s'applique difficilement aux analyses en grande série. D'autre part, l'appréciation de l'état de saturation est sujette à des erreurs notables. Le plus souvent on effectue donc la mesure sur solution 1/5 ou 1/10.

On a montré (21) qu'il existait une relation assez constante entre les valeurs à saturation et celles obtenues sur l'extrait 1/10; le rapport 1/5 est préférable quand la résistivité est très élevée. D'après les essais effectués à YANGAMBI, les résultats sont pratiquement indépendants de la quantité d'argile en suspension et du temps. La mesure est donc rapide :

- on introduit 50 g de terre séchée à l'air dans un erlen de 500 cc et on ajoute 250 cc d'eau; on agite, on laisse reposer et on agite une nouvelle fois. On effectue la mesure entre 15 et 30 minutes après la mise en suspension, on transvase donc le liquide surnageant contenant toujours un peu d'argile dispersée dans la cuve et on lit la résistance.

II. - DOSAGE DES CATIONS ET DES ANIONS SOLUBLES.

L'extraction se fait à l'eau froide : 500 cc d'eau pour 50 g de sol; dans la très grande majorité des cas, tout au moins en ce qui concerne les sols tropicaux, l'argile se disperse et il est pratiquement impossible d'obtenir un filtrat limpide, sans avoir recours à un flocculant.

Après plusieurs essais, le mode d'extraction suivant a été adopté :

- 50 g de terre sont placés dans un bécher de 250 cc et additionnés de 100 cc d'eau - après agitation et décantation, on transvase la solution surnageante, presque toujours trouble, dans un bécher de 600 cc. On répète l'opération 3 ou 4 fois, et on ajoute alors à la solution 1 à 2 cc d'une solution de flocculant; on agite et on laisse reposer : l'argile floccule - on filtre, on rince et on ajuste à 500 cc dans des fioles jaugées.

Lorsque l'on veut filtrer directement, sans flocculer l'argile, l'extraction peut prendre plusieurs jours.

Dans le cas du dosage d'un anion particulier, et non de l'ensemble, on peut procéder à des extractions plus spécifiques (voir plus loin).

Sur l'extrait, tel qu'il a été pratiqué ci-dessus, on dose généralement : Cl^- et les cations Na, K, Ca, Mg.

DOSAGE DES CHLORURES (22)

On utilise la méthode de Mohr, dont la précision, si elle n'est pas excellente, est largement suffisante pour les sols.

Réactifs :

- Nitrate d'argent 0,1 N - ou 0,02 N suivant les cas.
- Indicateur de fin de précipitation :

4,2 % chromate neutre de K

0,7 % bichromate de K.

Cet indicateur agit en même temps comme tampon, la précipitation devant obligatoirement s'effectuer en milieu neutre.

Mode Opératoire :

- Prise de 50 ou 100 cc dans un bécher.

- Addition de 1 cc d'indicateur
- Le nitrate d'argent est versé à la burette jusqu'à couleur rouge persistante.
- Pour une prise de 100 cc, on a :

$$\text{Cl en méq \%} = \text{cc v} \times 0,1 \times \frac{500}{100} \times \frac{100}{50} = \text{cc v}$$

$$\text{Cl o/oo} = \text{méq \%} \times \frac{35,5}{100}$$

DOSAGE DES CATIONS

On prélève 250 cc (fiolle jaugée), on ajoute 2 cc HCl pur. On évapore sous épiradiateurs jusqu'à moins de 100 cc. On transvase alors dans des fioles jaugées 100 cc en filtrant si besoin. On ajuste à 100 avec de l'eau et on procède exactement comme dans le cas des bases échangeables.

DOSAGE DES SULFATES

- Dans la solution extraite comme précédemment, ils existent en faible quantité. Par contre, il y a peu d'ions gênants et on peut utiliser la méthode complexométrique pour doser le Ba en excès après précipitation des sulfates

Nous ne l'avons jamais utilisée.

- Dans le cas où les sols contiennent du gypse, l'extraction doit se faire à l'acide chlorhydrique 2 % à l'ébullition. On extrait alors une notable quantité d'hydroxydes qu'il convient d'éliminer avant de précipiter les sulfates sous forme de BaSO_4 . On précipite également Ca.
- Pour ces méthodes voir (23) et (24)

Le dosage des ions CO_3^{--} NO_3^- et NH_4^+ sera étudié plus loin.

DOSAGE DE L'AZOTE NITRIQUE ET

AMMONIACAL

Les résultats de ces déterminations ne peuvent être utilement interprétés que si l'analyse est effectuée sur échantillons frais, dans leur humidité naturelle. On extrait alors NO_3^- et NH_4^+ par agitation avec KCl.

Dans le filtrat, on dose :

- a) NH_4^+ - en déplaçant l'ammoniaque et en distillant.
- b) NO_3^- - de la même façon après réduction en ammoniaque par l'alliage Dewarda.

REACTIFS :

Extraction - solution de KCl à 75 g/litre
- Toluène

Dosage - magnésie fraîchement calcinée
- réactifs habituels pour le dosage de l'azote.

MODE OPERATOIRE

- Les échantillons humides sont aussi bien homogénéisés que possible .
Sur chacun :
- 100 g sont prélevés pour déterminer l'humidité.
- 100 g sont additionnés de 200 cc de solution KCl aseptisé par 5 gouttes de Toluène - on agite pendant une heure.
- Après filtration, on prélève 100 cc de solution qu'on introduit dans un matras de 500 cc et on ajoute environ 5 g de magnésie (à la cuillère jaugée). L'ammoniaque déplacée est entraînée à la vapeur dans une colonne à distiller (la même que pour l'azote total) et recueillie dans 10 cc d'acide borique à 4 %. On titre avec l'acide sulfurique 0,02 N ou 0,01 N à la microburette.

Lorsque la série est dosée, on reprend les matras, on ajoute 2 g d'alliage Dewarda et on distille à nouveau comme précédemment.

La méthode est valable lorsque le sol est assez riche en azote minéral. Elle est peu précise pour les faibles teneurs.

Dans les conditions énoncées ci-dessus :

1 cc SO_4H_2 0,02 N = 5,6 p.p.m. d'azote.

Dans le cas de faibles teneurs, il est possible, après extraction, d'opérer par micro-diffusion et de doser par colorimétrie (réactif de Nessler).

Cette méthode est utilisée au Laboratoire des Sols de YAOUNDE.

DOSAGE DU CALCAIRE

I. - CALCAIRE TOTAL

On mesure le volume de CO_2 dégagé par action de l'acide chlorhydrique sur la terre. La détermination est rapide et la précision suffisante.

Le dosage est effectué à l'aide d'un calcimètre et on étalonne l'appareil par action de HCl au 1/2 sur 0,4 g de CaCO_3 pur de façon à avoir un dégagement de 80 à 100 cc de CO_2 .

Pour les détails opératoires, nous renvoyons aux manuels bien connus (25).

II. - CALCAIRE ACTIF (Méthode Drouineau modifiée par Galet).

C'est la partie fine, facilement solubilisée du calcaire.

REACTIFS :

- Oxalate d'ammonium N/5
- Permanganate de potassium N/10
- Acide sulfurique concentré.

MODE OPERATOIRE :

- Peser avec précision 2,5 g de terre passée au tamis 2 mm et les introduire dans un erlen de 500 ml
- Ajouter 250 ml d'oxalate d'ammonium N/5
- Agiter 2 heures à l'agitateur
- Filtrer en rejetant les premiers ml du filtrat
- Prélever 10 ml du filtrat à la pipette et verser dans un bécher de 400 ml
- Ajouter 100 ml d'eau distillée et 5 ml d'acide sulfurique concentré
- Chauffer vers 60-70°
- Titrer par le permanganate N/10 jusqu'à teinte rose, soit n' ml de MnO_4K N/10.
- Titrer dans les mêmes conditions 10 ml de la solution d'oxalate, soit n' ml de MnO_4K N/10.

La différence entre les 2 titrages correspond pour la partie aliquote à la quantité de calcium du carbonate ayant réagi sur l'oxalate d'ammonium.

$$\text{CO}_3\text{Ca actif } \text{o/oo} = (n - n') \times 50$$

Nous n'avons pas eu à utiliser cette méthode.

ANALYSE DES SILICATES DANS LE SOL

Les déterminations correspondant à cette analyse ont pour but l'établissement des rapports silice/alumine et silice/hydroxydes - ou bien, plus simplement la connaissance des éléments fondamentaux des roches, roches altérées, sol lui-même.

L'attaque diffèrera suivant le but de l'analyse, et elle sera pratiquée soit sur la roche ou le sol finement broyés, soit sur l'argile extraite du sol.

I. - ATTAQUE TRIACIDE.

Elle permet théoriquement de faire la distinction entre silice quartzeuse et silice des silicates, et convient bien pour l'établissement dans le sol, ou dans sa fraction colloïdale, des rapports dont on a parlé ci-dessus; par contre, lorsqu'il s'agit de roches plus ou moins altérées, l'attaque est longue et laisse une forte proportion d'inattaqué..

L'attaque peut s'effectuer dans des béchers de 100 cc, sur 1 g de sol finement broyé (mortier d'agate).

On a l'habitude de donner au réactif d'attaque la composition suivante :

Acide sulfurique pur p A	4 p - (20 cc par échantillon)
Acide chlorhydrique pur pA	2 p - (10 cc par échantillon)
Acide nitrique pur p A	1 p - (5 cc par échantillon)

Il convient de le préparer extemporanément, car l'eau régale formée par $\text{HCl} + \text{NO}_3\text{H}$ a vite fait de se décomposer lorsqu'on ajoute SO_4H_2 (élévation de température).

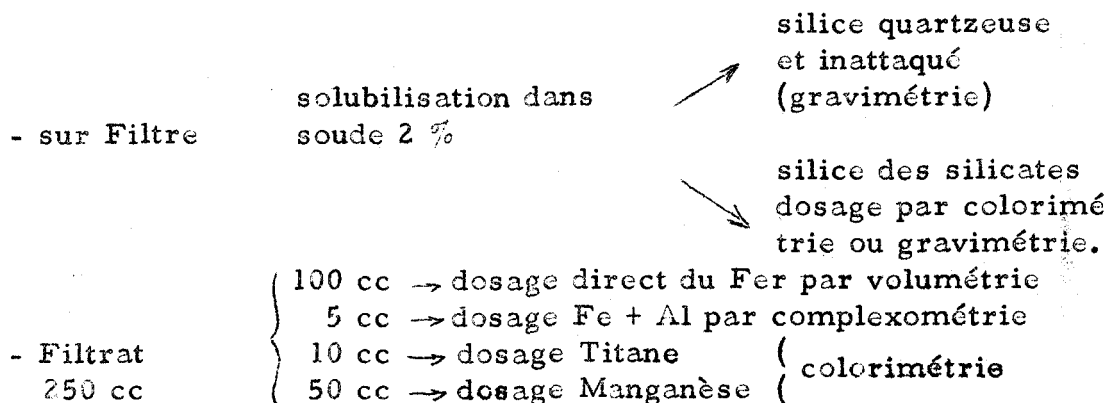
Au laboratoire, on a remarqué que l'attaque se conduit mieux si on ajoute d'abord l'acide nitrique qui oxyde rapidement les matières organiques, puis ensuite $\text{HCl} + \text{SO}_4\text{H}_2$.

On doit chauffer jusqu'à cessation de vapeurs sulfuriques. Parfois si le résidu est encore très coloré, il convient de répéter l'attaque avec 20 cc du mélange.

Le résidu est repris par HCl au 1/5, on chauffe quelques minutes, on verse sur filtre rouge, et on rince avec HCl au 1/10ème jusqu'à disparition des traces de fer à la sortie de l'entonnoir (réaction

58
au sulfo-cyanure). On rince encore 4 ou 5 fois à l'eau chaude et on amène le filtrat à 250 cc.

Sur le filtre restent la silice des silicates et l'inattaqué (dont la silice quartzeuse). Le filtrat contient tous les autres éléments dont les hydroxydes; on procède aux déterminations suivant le schéma ci-dessous.



(Voir plus loin le détail des analyses).

II. - ATTAQUES ALCALINES.

- 1°) Fusion au carbonate double de K et Na - nécessite un creuset de platine et de ce fait se prête mal aux dosages en série.
- 2°) Fusion à la soude - s'effectue dans des creusets de nickel et ne nécessite pas une température supérieure à 450°. On peut donc opérer en série au four électrique. L'attaque est très bonne et à cette température, les creusets ne sont pas attaqués.

Mode Opératoire. - Dans des creusets de nickel, on pèse 0,5 g de sol ou de roche finement broyés - et on ajoute environ 4 g de soude pure PA en pastilles. On laisse les creusets quelques minutes sur le bord du four (vers 150-200°), afin que l'eau d'hygroscopicité de la soude ne cause pas de projections par un départ trop brutal - on ferme ensuite le four et on laisse 30 - 40 minutes à 450° (la soude fond vers 320°).

- A la sortie du four, le creuset est posé dans un bécher de 250 cc et on ajoute de l'eau afin que le creuset soit recouvert. On porte à ébullition jusqu'à ce qu'il ne reste plus de produit d'attaque collé aux parois. On sort le creuset qu'on rince soigneusement à l'eau chaude - et on ajoute 15 cc d'HCl pur (on vérifie que la solution est bien acide).
- On évapore à sec sous épi-radiateurs et on laisse une nuit à l'étuve 110° pour bien fritter la silice.
- On reprend par 5 cc HCl pur puis de l'eau chaude. On chauffe pour bien dissoudre et on filtre sur filtre bleu. On rince avec HCl au 1/5, puis 3 ou 4 fois à l'eau chaude.
- On ajuste le filtrat à 250 cc.

- la silice totale (silice quartzéuse + silice des silicates) se trouve sur le filtre. Le schéma des dosages est le même que dans le cas de l'attaque triacide.

DOSAGE DE LA SILICE

I. - DOSAGE DE LA SILICE DES SILICATES.

Après l'attaque triacide, le produit restant sur le filtre comprend : le quartz, et les autres minéraux inattaqués d'une part, d'autre part la silice des silicates. On dissout cette dernière en percolant le filtre et son contenu par de la soude à 2 % tiède. Le silicate de soude formé est recueilli dans une fiole jaugée de 250 cc. Après passage de 200 cc de soude, on rince le filtre avec un peu d'eau tiède. On complète à 250 cc avec la soude 2 %.

- 1°) Le filtre est séché à l'étuve, puis calciné à 1 000° dans un creuset de quartz - par pesée on a l'inattaqué.
- 2°) Pour doser la silice dissoute, on peut, par la méthode classique, acidifier par HCl, évaporer à sec - fritter, reprendre par HCl, filtrer à nouveau, sécher, calciner, peser. L'opération est longue.

Il est préférable de doser SiO_2 par colorimétrie.

DOSAGE COLORIMETRIQUE DE LA SILICE (26)

PRINCIPE

Mesure au photocolorimètre ($4\ 000\ \text{\AA}$) de l'intensité de la coloration jaune, due à la formation d'acide silico-molybdique α . Cette coloration se développe rapidement à chaud, et elle est très stable entre pH 2,3 et 3,9.

La silice étant seule présente, il n'y a pas d'ions gênants.

REACTIFS :

Pour une série de 20 échantillons.

- 1°) Soude pure en pastilles : 20 g/litre (10 litres dans une bonbonne en plastique)
- 2°) Solution tampon :

- a) Acide acétique 2 N : 120 cc acide pur à 1 000 cc (on conseille un
- b) Acétate de Na 2 N : 27 g pour 100 cc (tampon ac. mono-
(chloracétique
(monochloracétate)

Mélanger : 500 cc de la solution (a) à 7 cc (pipette bâton) de (b).

3°) Molybdate d'ammonium(normal)

9 g pour 250 cc d'eau.

4°) Solutions étalons.

Dissoudre 1 g de SiO_2 pure séchée à 500° dans 750 cc de soude à 20 g par litre tiède (se fait sur agitateur chauffant).

Ajuster à 1 000 cc.

On fera une gamme de solutions comme suit :
avec les pipettes étalons :

5 cc 10 cc 25 cc 50 cc 100 cc 150 cc 200 cc 250 cc

à 250 cc

soit 20 γ /cc 40 γ /cc 100 γ /cc 200 γ /cc 400 γ /cc 600 γ /cc
800 γ /cc 1 000 γ /cc

pour faire la courbe, on prend 5 cc de chacune qu'on traite exactement comme les échantillons. On a donc respectivement dans les fioles de 100 cc :

en γ /cc 1 2 5 10 20 30 40 50

ou

en % de

SiO_2 Le témoin sera constitué par 5 cc de la solution de soude à 20 g/litre traité comme les échantillons.

MODE OPERATOIRE

Après attaque triacide de 1 g de sol, la silice reste sur le filtre avec le résidu inattaqué.

On lave à HCl puis à l'eau chaude. Lorsque le filtrat pour le dosage des hydroxydes est prêt, on met sous l'entonnoir une fiole jaugée de 500 cc et on fait passer par fractions de 10 cc environ 150 à 200 cc de solution de soude à 20 g/litre tiède ($T = 50 - 60^\circ$). La silice des silicates passe ainsi en solution. On ajuste à 500 cc avec de l'eau.

- On prélève 5 cc de la solution qu'on introduit dans une fiole de 100 cc.
- On ajoute 20 cc de tampon à la pipette bâton (le pH final doit être compris entre 3 et 3,7)
- puis 10 cc de molybdate

- on porte 15 minutes au bain-marie;
- on refroidit à l'eau du robinet, on ajuste à 100 cc avec de l'eau.
- on passe au colorimètre à 4 000 Å

Avec le colorimètre utilisé, on peut doser sur la même courbe de 1 à 50 % de SiO_2 .

Chaque division de l'échelle correspond à 0,3 % jusqu'à 40 % de
à 0,5 % de 40 à 50 %

On peut facilement lire la demi-division.
la reproductibilité est excellente.

PRECAUTIONS A PRENDRE.

Il convient d'utiliser une eau très pure et on peut avoir des ennuis avec certaines eaux déminéralisées contenant encore de la silice. Avant les dosages, on testera donc l'eau employée.

II. - DOSAGE DE LA SILICE TOTALE

Après attaque alcaline, il n'est pas possible de séparer le quartz de la silice des silicates. On doit donc doser la totalité, qui se trouve d'ailleurs sur le filtre (voir page 58).

Dans ce cas, suivant le nombre d'échantillons à analyser et les conditions de travail, on peut donner la préférence à la gravimétrie (cas d'un petit nombre d'échantillons) ou à la colorimétrie (intéressante en grande série).

Nous avons récemment trouvé dans la bibliographie (27) une méthode volumétrique fort intéressante pour le dosage de la silice. Elle est beaucoup plus rapide et semble moins délicate que celle proposée par SEGALIN (28).

Nous la citons pour mémoire, car il n'a pas été possible jusqu'à présent, faute de temps, de l'essayer au laboratoire :

"En solution très acide et en présence d'ions F^- et K^+ , la silice est précipitée quantitativement sous forme de fluosilicate de K ou de silicohexafluorure de potassium de formule $\text{Si F}_6 \text{K}_2$, difficilement soluble en présence d'ions K^+ en excès et insoluble dans l'alcool à 50 %. Après filtration et lavage, jusqu'à élimination totale de l'acide, par une solution alcoolique saturée en KCl , le précipité est hydrolysé par l'eau chaude et l'acide fluorhydrique libéré est titré par la soude. On en déduit directement SiO_2 .

Comme de toutes façons on est obligé de séparer la silice pour doser les autres éléments, il conviendrait seulement d'essayer la dissolution de la silice dans la potasse tiède à 2 % au lieu de la soude.

DOSAGE DU FER

On prélève un aliquote du filtrat d'attaque après séparation de la silice. Dans les deux cas, on se trouve en milieu chlorhydrique. On procède de la même façon que pour le dosage du Fer total (voir page 47)

DOSAGE DE L'ALUMINIUM

Parmi les méthodes proposées par la littérature, et elles sont fort nombreuses, il en existe peu qui soient un dosage de Al seul et donnent satisfaction.

- Pendant longtemps on a, au laboratoire, précipité la totalité des hydroxydes à pH 7 selon la méthode classique et après avoir dosé Fe, Ti et P, on tirait Al par différence. Le résultat était alors entaché d'une erreur importante.

DOSAGE GRAVIMETRIQUE DE $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

On peut précipiter Al au benzoate d'Ammonium en complexant le fer; on a alors la somme Al + Ti. La méthode est intéressante et donne de bons résultats.

SEGALEN (29) a proposé la dissolution du précipité dans le tartrate d'ammonium séparant ainsi Al et Ti, puis précipitation à nouveau de Al sous forme d'oxinate. L'oxine est dosée par bromatométrie. La méthode nous a paru longue pour les dosages en grande série et on se contentait de peser le précipité de benzoate.

MODE OPERATOIRE

On peut effectuer la précipitation sur la solution provenant de l'attaque : ou mieux sur la liqueur provenant de la redissolution des hydroxydes - (Toutefois ceci exige une manipulation supplémentaire qui n'est pas indispensable compte-tenu de la précision recherchée).

La solution est fortement acide, on neutralise par l'ammoniaque, puis on redissout le précipité jusqu'à pH 4,2 - 4,5. La redissolution n'est pas toujours complète, mais il est nécessaire de maintenir le pH à cette valeur. Sinon le précipité peut être surchargé soit d'alumine, soit acide benzoïque.

On peut dans ce but ajouter 30 cc de la solution tampon pour être sûr du pH.

- on ajoute 1 cc d'acide thioglycolique pour réduire le fer et empêcher sa précipitation, puis 40 cc de benzoate d'ammonium.
- on porte à ébullition 1 minute environ - après filtration, on lave le précipité avec une solution de benzoate d'ammonium à 0,05 % tamponnée à pH 4,5.
- En présence de beaucoup de fer, on redissout dans HCl 10 % bouillant et on effectue une seconde précipitation.
- Le précipité lavé, séché et calciné à 1 000° $\rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

REACTIFS :

- Solution tampon pH 4,2 - Acétate Na : 15 g
HCl normal : 128 cc

Amener à 250 cc.

Ajouter quelques gouttes de vert de bromocrésol (doit prendre une couleur vert pomme).

- Benzoate d'ammonium pour la précipitation 50 g/litre
pour le rinçage : 10 cc de la solution précédente
amenée à 1 litre.
- on peut aussi préparer le benzoate en neutralisant par l'ammoniaque concentrée une solution d'acide benzoïque à 45 g/l jusqu'à pH 5 - 6.

DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE DE Fe + Al (30)

PRINCIPE

Sur un aliquote de la solution d'attaque après élimination de SiO_2 , on complexe Fe + Al par un excès d'E D T A. On dose cet excès et on en déduit la somme Fe + Al.

Le complexe dû au Fer se forme rapidement, par contre pour Al il est nécessaire d'être en présence d'un excès certain d'E D T A et d'assurer une ébullition de 2 à 3 minutes.

MODE OPERATOIRE.

Après un certain nombre d'essais, le protocole suivant a été adopté :

- Sur le filtrat de la silice amené à 250 cc, prélever 5 cc dans un bécher

de 100 cc.

- ajouter un peu d'eau et 2 à 3 cc (pipette bâton) de NO_3H 5%.
avec de la soude également 5 % ajuster à pH 2,5 - 3 au pHmètre.
- avec une burette 10 cc au 1/50ème placée au-dessus du bécher :
ajouter 5 cc de complexon 0,2 N.
Avec la soude 5 % : amener à pH 5.
- retirer le barreau aimanté - rincer, ainsi que les électrodes. Faire
bouillir 2 minutes. Refroidir à 40° - 50°.
- ajouter dans l'ordre :
5 cc de tampon pH 5
3 cc de ferricyanure 0,5 o/oo
2 gouttes de colorant à 0,08 %.
- titrer avec une solution 0,1 N de zinc jusqu'à virage du jaune au rose.

Précautions :

- Titrer assez doucement car le virage est quelquefois un peu lent.
- Il faut que le nombre de cc versés soit au moins égal à la quantité de
complexon ajoutée.

recommencer si besoin en faisant varier la prise ou la quantité de
complexon versée.
- Faire des témoins avec chaque quantité de complexon.

REACTIFS : pour 1 série de 15 échantillons.

- Solution NO_3H à 5 % (100 cc)
- Solution NaOH à 5 % (100 cc)
- Complexon 0,2 N environ : 3,9 g pour 100 cc d'eau.
- Tampon pH 5 - HCl 10 % 15 cc)
Acétate de Na 7 g) pour 250 cc
Ajuster au pH mètre.
- Solution ferricyanure K 0,05 g p. 100 cc d'eau.
- Diméthyl naphtidine (0,008 g p. 10 cc acide acétique.pur)
- Solution titrée de Zn 0,1 N (soit 3,27 g de Zn/1)
 - on peut dissoudre 6,814 g de Cl_2Zn (séché à 105°) dans 1 litre d'eau
 - ou encore 4,169 g de ZnO séché à 105°. Ajouter un peu d'eau
(20 cc environ) et dissoudre dans le minimum d'acide acétique
pur - Ajuster à 1 litre.

CALCULS - Attaque 1 g.

- Aliquote de 5 cc/250 cc - on a trouvé Fe = 7,25 %.

- donc l'aliquote contient : $72,5 \times \frac{5}{250} = 1,45$ mg Fe ou $\frac{1,45}{55,8} = 0,025$ milli normalité,

Complexon 0,2 N	Prise	ZnCl ₂ 0,1 N	
5 cc	5 cc	9,30 cc	)
5 cc	5 cc	9,25 cc	) moyenne 9,30
5 cc	5 cc	9,34 cc	)
5 cc	0 cc	10,82 cc	)

- cc utilisés : $10,82 - 9,30 = 1,52$ cc 0,1 N

on est donc en présence de : 1,52 milli normalités Fe + Al

$$= \begin{array}{r} - 0,025 \\ 1,495 \end{array}$$
 " Fe

$$= 0,498$$
 millimolécule Al (valence 3)
 Al dans la prise.

on a par conséquent Al o/oo = $0,498 \times 26,98 \times \frac{250}{5} = 67,18$ o/oo

En résumé, on a trouvé en % : Fe = 7,25 Al = 6,72

Le laboratoire de Mines $\rightarrow$ Fe = 7,28 Al = 6,48

Nous envisageons une modification intéressante pour la conduite de ce dosage :

() Après l'ébullition, on ajoute un égal volume d'alcool éthylique et quelques gouttes de dithizone (solution à 0,025 % dans l'alcool) jusqu'à obtention d'une coloration verte .

On dose avec la solution de Zn jusqu'à virage au rouge. Ce virage serait très sensible.

DOSAGE DU TITANE

Le dosage est simple et rapide.

REACTIFS

- Acide sulfurique à 10 % pur P A
- Eau oxygénée à 10 volumes (3 %)
- Acide phosphorique concentré.

Solution étalon de stock S

- Peser 0,800 g de TiO_2 sec.
- Attaquer dans un creuset par du bisulfate jusqu'à fusion.
- Reprendre par SO_4H_2 au 1/2 - filtrer si besoin.
- Ajuster à 1 000 cc

Solution d'utilisation

- 50 cc de solution S à 1 000 cc dans SO_4H_2 10 %.
- soit une solution à 40 γ/cc.

prendre 5 10 15 20 cc traiter comme les échantillons (fioles de 50 cc)

les étalons contiennent donc :

en γ/cc 4 8 12 16 et correspondent pour les échantillons
à 0,5 1 1,5 2 % de TiO_2 .

MODE OPERATOIRE

- Sur le filtrat de l'attaque amené à 250 cc ,
- prélever 10 cc - Introduire dans une fiole de 50 cc
 - ajouter 1 cc de PO_4H_3 pur et environ 25 cc de SO_4H_2 à 10 %
 - Ajouter 5 cc d'eau oxygénée
 - Ajuster à 100 avec SO_4H_2 10 %

Passer au colorimètre à : 4 250 Å.

DOSAGE DU MANGANESE

La méthode colorimétrique est universellement employée; on oxyde Mn en MnO_4^- et on mesure l'intensité de la couleur violette qui s'est développée.

Plusieurs oxydants peuvent être utilisés, mais le périodate est préférable, du fait que la couleur est stable en présence d'un excès de réactif, ce qui n'est pas le cas avec le persulfate ou le bismuthate par exemple.

La colorimétrie s'effectue vers 5 300 Å.

REACTIFS NECESSAIRES :

- Périodate de sodium ou de potassium en poudre.
On l'ajoute à la cuiller jaugée grossièrement.
- Acide phosphorique pur P. A.

MODE OPERATOIRE

Selon les teneurs, on prélève sur la solution d'attaque après élimination de SiO_2 un aliquote de 10 à 50 cc, dans un bécher de 100 cc : on amène à un volume de 25 cc, soit par addition d'eau, soit par évaporation.

On ajoute 5 cc PO_4H_3 + 0,3 g de périodate, et on chauffe 30 minutes au bain-marie; on transvase dans des fioles jaugées 50 cc après refroidissement, et on ajuste au volume.

- Si après 30 minutes, aucune coloration ne s'est développée, ajouter 5 gouttes de solution de Nitrate d'Argent + une pincée de périodate. (31)

ETALONS : On peut partir d'une solution titrée de permanganate et établir une gamme entre

2 ‰ Mn/cc	et	20 ‰ Mn/cc
correspondant à des teneurs du sol ;		
de 0,1 ‰ (aliquote de 50 cc)	à	5 ‰ (aliquote 10 cc)

Pour cela, on pèse 1,436 g de MnO_4K pur et sec et on dilue à 1 litre; 100 cc de cette solution amenés à 1 litre qui donnent une solution à 50 mg/litre de Mn ou 50 ‰/cc.

Pour chaque série, on fera une gamme avec :

2 cc

5 cc

10 cc

15 cc

20 cc

de la solution que l'on traitera exactement comme les échantillons.

X

X

X

L'analyse des silicates est parmi les plus délicates qui soient, étant donné le nombre d'éléments présents qui peuvent interférer les uns sur les autres. Il n'entre pas dans notre propos de rechercher des méthodes très précises, mais plutôt de pouvoir caractériser rapidement un sol. L'analyse en série et la non spécialisation du personnel ne permettent pas une haute précision, d'ailleurs souvent inutile.

Les coefficients de variations calculés pour certains résultats montrent qu'on a une reproductibilité un peu moins bonne que pour l'ensemble des éléments déjà dosés. Cependant du fait de la valeur absolue des résultats, l'erreur est incomparablement plus grande et dans nos conditions de travail, qui sont celles de la plupart des laboratoires de pédologie outre-mer, il convient d'être prudent dans l'expression des résultats.

Ainsi, nous avons vu par exemple pour le P_2O_5 assimilable qu'un coefficient de variation de 6 % pour une valeur moyenne de 0,19 o/oo n'entachait le résultat que d'une erreur égale à $\pm 0,02$, ce qui est peu dans l'interprétation.

La détermination des hydroxydes totaux nous a donné sur 12 échantillons un coefficient de variation de 5,5 %, d'où, pour une valeur moyenne de 17,5 % une erreur de $\pm 2,1$.

La détermination de la silice a donné un coefficient de variation de 3 % (gravimétrie). Pour une teneur moyenne de 70 % en SiO_2 l'erreur est de $\pm 3,6$, ce qui peut paraître élevé. Il est pourtant très difficile d'obtenir un coefficient de variation < 3 % en grande série.

Dans l'analyse des silicates plus encore que pour les autres déterminations, il convient donc de ne pas perdre de vue l'erreur commise et de ne pas exprimer des résultats avec une précision superflue.

A N N E X E

CALCUL DE L'ERREUR ET DU COEFFICIENT DE VARIATION

Soient 12 déterminations effectuées sur le même échantillon,
on calcule : (x_i étant un résultat) :

$\sum (x_i)$, $[\sum (x_i)]^2$, $\sum (x_i)^2$, et $\bar{x}$
le facteur de correction

$$\sum^2 = \sum (x_i)^2 - \frac{[\sum (x_i)]^2}{n} = \sum x_i^2 - N\bar{x}^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

le σ^2 (ou variance) = $\frac{\sum^2}{n-1} = \frac{\sum^2}{11}$

et l'écart-type

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum^2}{11}}$$

en opérant sur 12 échantillons, il faut admettre que l'erreur possible sur
un échantillon isolé est égale à $\pm 2,3 \sigma$

le coefficient de variation de la méthode est défini par :

$$CV\% = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

il varie un peu avec le nombre d'échantillons sur lequel il est calculé.

REFERENCES

- (1). - Laboratory Soil Grinder - Measuring and Scientific equipment LTD - Spencer Street LONDON S. W. 1.
- (2). - Diviseur échantillonneur. - Minerais et Métaux - 28, rue Arthur Rozier, PARIS 19ème.
- (3). - DUGAIN (F.). - Sur les méthodes de prélèvement et de préparation des échantillons de sol. FRUITS Vol. 13 n° 9-10 - 1958.
- (4). - DEMOLON et BASTISSE. - Sur la dispersion des colloïdes argileux. Application à leur extraction. - Ann. Agro. 1935 - 1 - 15. Décrite dans: Traité pratique de chimie végétale - BRUNEL Tome II p. 304 - Dynamique du sol - Demolon - 4ème édit. p. 99.
- (5). - HENIN (S.), MONNIER (G.), COMBEAU (A.). - Méthode pour l'étude de la stabilité structurale des sols. Ann. Agro. n° 1, 1958.
- (6). - KALOGA (B.). - Etude pédologique de la ferme régionale du Samanko - Rapport inédit HANN-DAKAR, Janv. 1961.
- (7). - DEMOLON. - Dynamique du sol - Dunod Paris 1948 (p. 191).
- (8). - BAVER. - Soil Physics - John Wiley and Sons Inc. New-York (Librairie Raymann 17, rue de Tournon, PARIS 6ème).
- (9). - HENNEBERT et LIVENS. - Bull. Agric. du Congo Belge Vol. 44 n° 3 - Juin 1953.
- (10). - RUELLAN - Bibliographie sur la capacité d'échange. - Inédit ORSTOM I. D. E. R. T. PARIS.
- (11). - VAN DEN HENDE et COTTENIR. - L'estimation de la fertilité du sol par les méthodes chimiques nouvelles. - Travaux du Centre de Chimie-Physique agricole. IRSIA Bruxelles n° 25 - Oct. 1960.
- (12). - Mode Opératoire communiqué par le laboratoire des sols de la Station de l'I. R. A. T. à BAMBEY.
- (13). - Etablissements WILD, 19, avenue de Villiers, PARIS 8ème.
- (14). - GALVANOMETRE SEFRAM, Type LTO, 74, rue de la Convention, PARIS 15ème.

- (15). - Etablissements KODAK, PARIS.
- (16). - TRUOG. - The determination of the readily available phosphorus of soils. American Soc. Agron. Journ. 22 - 1930.
- (17). - FLEURY & LECLERC. - Bull. Soc. Biol. 4-6, 1943.
- (18). - CHARLOT. - Les méthodes de la chimie analytique. - Analyse quantitative minérale, 4ème édition, PARIS 1961, p. 732.
- (19). - CHARLOT - Ibid. page 189.
- (20). - Répertoire des modes opératoires d'analyse du sol. Division d'Agrologie de l'I.N.E.A.C. p. 16 - Diffusé par le B.I.S. PARIS.
- (21). - PLEVEN (Mme J.). - Comparaison de l'extrait saturé d'un sol et de son extrait salin 1 : 10.
Gouv. Général de l'Algérie - Service des Etudes Scientifiques - Bull. n° 1 - 1955.
- (22). - MARTINET (Mme B.). - Analyse des eaux. - Service de Géologie et
(23). - de Prospection Minière - DAKAR 1958.
- (24). - BRUNEL. - Traité de Chimie végétale Tome II Les Sols.
(25). -
- (26). - ANDERS RINGBOM, PEABLERS et SOINISITONEN. - Anal. Chem. Acta. Vol. 20, 1959, p. 78-83. Réf. Bull. C.N.R.S. 1959, n° 46. 140.
- (27). - LOUVRIER (J.) et IAVOINOVITCH. - Sur un dosage volumétrique de la silice. - Publ. de la Société Française de Céramique, 1959 n° 510. 243-247.
- (28). - SEGALEN (P.). - Mémoires de l'Institut Scientifique de Madagascar.
(29). - Série D, Tome VI, 1954.
- (30). - GUENNELON. - Analyse des silicates d'alumine. - Possibilités des complexons. - Ann. Agro. Série A n° 1, janv. fév. 1959.
- (31). - MARTINET (Mme B.). - Dosage semi-quantitatif du Manganèse dans les sols. - B.R.G.M. Note n° 104 - DAKAR Mars 1960.