

REPUBLIQUE DU SENEGAL
PRIMATURE

DELEGATION GENERALE
A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE

GN01309

METHODES D'ANALYSES DES SOLS - EAUX - PLANTES
EN USAGE AU C.N.R.A. DE BAMBEY

Racueillis par

R. OLIVER

Ingénieur IRAT - détaché à l'ISRA

Janvier 1978

Contra National de Recherches Agronomiques
de Bambay
INSTITUT SENEGALAIS DE RECHERCHES AGRICOLES
(I. S. R. A.)

S O M M A I R E

	Pages
ANALYSE DES SOLS	1
- Préparation des échantillons de sols	2
- Mesure du pH des sols	3
- Analyse granulométrique des sols	4
- Détermination de l'humidité à divers pF du sol	8
- Détermination de K (Perméabilité HENIN)	10
- Détermination du calcaire total des sols	12
- Dosage manuel du phosphore assimilable à l'acide ascorbique à froid	73
- Détermination de l'aluminium échangeable et des cations échangeables au KCl	15
- Extraction et dosage des bases échangeables et de la capa- cité d'échange des sols	18
- Dosage de l'aluminium amorphe - Extraction au réactif de TAMM	23
- Extraction et dosage de fer libre	26
- Attaque nitrique des échantillons de sol	27
- Dosage du carbone organique du sol - Méthode automatique à l'analyseur Leco	29
- Dosage manuel du carbone organique - Méthode Walkley-Black	30
- Dosage du carbone organique dans les sols - Méthode Walkley- Black modifiée	33
- Dosage de l'azote total dans les sols	35
ANALYSE DE L'EAU ET EXTRAITS AQUEUX DES SOLS	37
- Présentation	38
- Détermination de la conductivité des échantillons d'eau	39
- Dosage des cations dans l'eau	42
- Dosage des anions dans l'eau	45
ANALYSE DES PLANTES	50
- Mineralisation par voie sèche - Méthode du C.I.I.	51
- Mineralisation par voie humide pour dosage de P-K-Ca-Na-SiO ₂	56
- Mineralisation sulfo-perchlorique pour dosage du phosphore	58
- Dosage des éléments majeurs après extractions en milieu acide	59
- Dosage de l'azote total des plantes par minéralisation Kjeldahl	60
- Dosage des éléments majeurs dans les plantes par attaque Kjeldahl	61
- Dosage du soufre total dans les végétaux *.....	64
- Dosage du bore dans les végétaux *.....*	66
- Dosage des chlorures dans les végétaux *.....	67
ANNEXE I : Manifolds de dosage des divers éléments	
ANNEXE II: Utilisation du spectrophotometre d'absorption atomique P.E. 306 - Divers.	

AVANT-PROPOS :

Les méthodes rassemblées dans ce fascicule sont le fruit des efforts des divers chefs de **laboratoire** qui se sont **succédés** à la **tête** du service des laboratoires d'analyses du **CNRA** de Bambeï à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance.

Si beaucoup de méthodes ont évolué depuis la modernisation du laboratoire intervenue en **1974**, **d'autres** sont restées immuables et certaines, enfin seront amenées à subir des **modifications** pour les adapter à une demande de plus en plus pressante, sans toutefois perdre **leur** rigueur scientifique.

Le regroupement de ces méthodes **n'a** donc pour objet que de documenter les chercheurs et les stagiaires sur les activités du laboratoire.

Les protocoles décrits pourront **être** adaptés par chacun au **matériel** dont il dispose.

L'**analyse** n'est que le **reflet** des échantillons qui y sont soumis. Il appartient aux demandeurs de fournir des échantillons **représentatifs** et **homogénéisés** par un pré-échantillonnage.

Les demandeurs **remettent** au laboratoire les échantillons accompagnés **d'une** demande d'analyse convenablement remplie et signée par le chef du service demandeur. Ils devront aussi inscrire **eux-mêmes** les **numéros** d'identification **SR/Solab** sur les échantillons et sur le cahier de demandes d'analyses en **individualisant** de façon précise et simple chaque échantillon. (Cf **annexe**).

La "**taille**" maximum **d'un** échantillon admissible pour le laboratoire est de 2 kg pour les échantillons de sols et **d'un** volume de 1 litre pour les échantillons de plantes.

Chaque série d'échantillons **représentant** une unité de travail (essai complet, ensemble de profils provenant **d'un même** lieu, etc...) reçoit **un** numéro de dossier qui l'identifie au cours de l'analyse.

A N A L Y S E

D E S

S O L S

PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOLS

Les échantillons remis au laboratoire sont stockés avant préparation dans un abri spécial.

L'échantillon est d'abord étalé dans un bac en aluminium ou en bois et est séché au soleil ou au four infrarouge à une température voisines de 60°C.

La totalité de l'échantillon d'un poids maximum de 2 kg est placée dans un mortier et broyée de façon à briser les mottes et les gros agrégats, puis l'échantillon est tamisé à travers un tamis 8 mailles de 2mm. la terre ainsi recueillie constitue la "terre fine" et sert de base à la plupart des déterminations effectuées. A la demande, le refus au tamis de 2mm (graviers, cailloux, débris organiques très grossiers, etc...) peut être pesé et son pourcentage par rapport à la totalité de l'échantillon est déterminé.

Après tamisage à 2mm, l'ensemble de l'échantillon est passé au "partiteur" de façon à réduire la taille à 500 g environ (le reste de l'échantillon initial est remis dans le sac de départ) dont environ 400g sont placés dans un sac en plastique.

Dans le cas où certaines déterminations nécessitent un broyage plus fin des échantillons sont demandées (Carbone, Azote, P2O5 total, etc...), 100 g de terre fine au maximum sont placés dans une jarre du broyeur planétaire en acier ou en agate avec des billes de la même matière que la jarre puis l'échantillon est traité 10 minutes au broyeur planétaire. La poudre fine ainsi obtenue a des grains d'une taille maximum voisine des, 100µ, elle est placée dans un second sac en plastique.

Les deux sacs plastiques provenant du même échantillon sont placés dans une boîte portant une étiquette rappelant les références utiles de l'échantillon, la boîte est alors rangée sur les étagères prévues à cet effet et son emplacement repéré sur un cahier registre.

MESURE DU pH DES SOIS

1- Matériel (pour une série de 50 échantillons)

- Bêchers forme basse de 100 ml 50
- Eprouvette de 50 ml ou pipette automatique
- Barreaux aimantés de 5 cm 50
- Agitateur magnétique 1
- pH-mètre Corning 610 (ou Radiometer ou Methron, avec une électrode combinée pour mesures de pH).
- Mesurette calibrée à 3,75g de KCl RP 1
- Chronomètre 1

2- Produits

- Etalon pH titrisol à pH 4 et 7. Solution préparée à partir de tampons titrisol dilués à volume. Solution à conserver au réfrigérateur, à sortir 2 heures avant l'emploi. Ne pas excéder une durée de conservation de deux mois.
- Eau distillée bouillie refroidie
- Chlorure de Potassium p.a. préalablement réduit en poudre au mortier.

3- Mode opératoire

Dans un bêcher de 100 ml forme basse peser 20g de sol tamisé à 2mm. Ajouter 50 ml d'eau distillée et un barreau magnétique. Agiter sur agitateur magnétique pendant une minute puis laisser reposer 15 minutes, agiter à nouveau pendant une minute puis tremper l'électrode du pH-mètre dans la suspension et mesurer le pH. Dans le cas où le "pH KCl" est demandé, ajouter à la suspension précédente 3,75 g de KCl RP, agiter et laisser reposer à nouveau 15 minutes, agiter alors une dernière fois et mesurer le pH. La valeur trouvée est en général inférieure de 1 unité pH à la précédente et elle mesure l'acidité d'échange du sol.

4- Mode d'emploi du pH-mètre Corning 610

Vérifier le bon état des piles du pH-mètre (batterie -----> aiguille dans la zone verte), enlever le bouchon de remplissage de l'électrode et vérifier que le niveau de l'électrolyte est suffisant. Plonger alors l'électrode dans le tampon pH 7,0, régler la correction de température du pH-mètre et le sélecteur de fonction du pH-mètre étant sur pH-14 ajuster l'aiguille à 7,0 à l'aide du potentiomètre de calibration. Vérifier la linéarité de la réponse du pH-mètre sur le tampon pH 4,0.

ANALYSE GRANULOMETRIQUE DES SOLS

1- Principe

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer la répartition centésimale des particules constitutives du sol tamisé à 2 mm en un certain nombre de fraction de tailles comprises entre des limites conventionnelles définies en 1927 par l'Association Internationale de la Science du Sol et qui sont :

- particules de taille inférieure à 2 μ (argile)
- particules de taille comprise en 2 et 20 μ (limon)
- particules de taille comprise en 20 et 50 μ (limon grossier)
- particules de taille comprise en 50 et 200 μ (sable fin)
- particules de taille comprise en 200 et 2000 μ (sable grossier)

La détermination du pourcentage des particules appartenant à chaque classe suppose la destruction de la matière organique du sol (traitement à H_2O_2) et la destruction des agrégats par dispersion des colloïdes floculés (traitement à l'hexamétaphosphate de sodium et à l'acide chlorhydrique dans le cas des sols ferrallitiques riche en Fer et Alumine). Ces deux prétraitements sont inutiles sur la plupart des sols sableux du Sénégal dont la teneur en matière organique est inférieure à 2%.

Les fractions fines (Argile et Limon) sont atteintes par des mesures de sédimentation tandis que les fractions grossières (Limon grossier et sables) sont isolées par tamisage sur des tamis normalisés.

2- Matériel

- Bêchers de 600 ml forme haute
 - Entonnoirs
 - Flacon à agitation de 800 ml
 - Allonge à sédimentation de 1 litre
 - Pipette Robinson de 20 ml montée sur bâti approprié avec échelle indicatrice de niveau
 - Capsules en porcelaine ou en verre à fond plat de 50 ml tarées au 1/10 de mg
 - Tamis AFNOR de 15 cm de \varnothing à maille carrées de 50 μ et 200 μ , fond et couvercle de tamis adaptés
 - Thermomètre 0 à 60°C.
- } dans le cas de destruction à H_2O_2 seulement

3- Produits

- Eau oxygénée à 20 volumes (dilution de 5 fois de l'eau oxygénée du commerce)
- Ammoniaque pure (25% de NH_3)
- Acide chlorhydrique 0,2 N (17 ml. de HCl RP par litre de solution) (pour échantillons ferrallitiques seulement)
- Chlorure de potassium N/10 (7,45 g/l) pour échantillons calcaires seulement)
- Hexamétaphosphate de sodium à 40 g/l

4- Mode opératoire (réaliser des séries de 20 échantillons et un témoin)

4.1- Cas des sols sableux ferrugineux Dior et Dek - Sols ineux divers

, Peser dans les allonges à sédimentation de 1 litre 20g de terre fine en prenant soin de prélever de petites portions de terre étalée sur un sac plastique et homogénéisée par mélange.

- „Ajouter 25 ml de solution d'hexamétaphosphate de sodium et environ 450 ml d'eau distillée, porter à l'agitateur rotatif pendant 3 heures puis mettre les allonges **sur** une paillasse et rincer les bouchons **d'un** jet de pissette, et ajouter de l'eau distillée **jusqu'à** 1 litre.
- . Pour chaque **série** d'analyses faire un témoin sans sol
 - . Agiter par retournement **chacun** des allonges rebouchées pendant 20 secondes
 - . Reposer l'allonge sous le rail de circulation de la pipette Robinson et prélever à 10 cm au-dessous du niveau de liquide la fraction (Argile + Limon) après un temps de sédimentation de **l'ordre** de 4 minutes, défini exactement d'après le tableau de correspondance, temps de **prélèvement - température**.
 - . **Mettre** la suspension prélevée dans une capsule tarée et porter à l'étuve à **105°C** jusqu'à dessiccation complète, peser au 1/10 de mg
 - . Le lendemain matin, agiter à nouveau chacune des allonges & intervalles **réguliers** de 2 minutes entre chaque allonge et prélever après 7 heures de décantation environ en se basant sur le **tableau** de correspondance **temps- température** pour la vitesse de décantation des **argiles** (faire une moyenne des températures du milieu au moment de l'agitation et de la mesure). Mettre en suspension dans une capsule et porter à l'étuve à 105°C jusqu'à dessiccation complète, peser au 1/10 de mg.
 - . Eliminer alors l'argile et les limons par des siphonages successifs après avoir ajusté le volume à 1 litre et agité la suspension à laquelle on a ajouté à chaque **siphonage** 5 ml de NH_4OH pour aider à la dispersion des argiles, avant le siphonage laisser **décanter les sables** pendant 8 minutes, répéter cette opération 3 fois.
 - . **Récupérer** les sables dans une capsule en porcelaine de 50 ml puis porter la capsule à l'étuve et sécher à **105°C** une nuit, Après séchage séparer les sables sur tamis **en** aidant au passage des grains à l'aide **d'un** pinceau. **Récupérer** chaque fraction dans une capsule tarée et peser.

4.2- Cas des sols riches en matière organique, calcaires, salés ou ferrallitiques

4.2.1. Sols riches en matière organique (à effectuer sur des sols de teneur > 1%)

- . **Faire** la pesée de départ dans un bécher de 600 ml forme haute. Ajouter 50ml de H_2O_2 à 20 volume et laisser agir à froid **pendant** une nuit puis porter sur plaque chauffante à 90°C jusqu'à destruction complète de la matière organique (cessation d'effervescence). Dans certains cas de nouvelles additions d'eau oxygénée peuvent être nécessaires.
- . Après destruction totale de la matière organique, laisser refroidir, transvaser quantitativement en allonges à sédimentation et reprendre au paragraphe 4.1.

4.2.2. Sols fortement calcaires

Après destruction éventuelle de la matière organique, ajouter dans le bécher 250 ml de solution de KCl N/10, laisser en contact 15 minutes puis agiter et **filtrer**. laver sur filtre à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures (test à AgNO_3).

Récupérer le **résidu** de filtration en allonge à sédimentation puis **re-**prendre **la manipulation** comme **prévu** au paragraphe 4.1.

4.2.3. Sols salés

Après destruction éventuelle de la matière organique dans le bécher **ajouter dans le bécher 250 ml** d'eau distillée chaude, laisser décanter dans le cas où l'échantillon est riche en sels solubles, si le **surnageant** est trouble, filtrer. Répéter deux ou trois fois cette opération suivant l'aspect du **surnageant**. Après élimination des sels solubles transvaser en allonges à sédimentation et reprendre au paragraphe 4.1.

4.2.4. Cas des sols ferrallitiques

Après destruction éventuelle de la matière organique, traiter l'échantillon par 250 ml de HCl 0,2 N environ, laisser agir 15 minutes en agitant de temps en temps, puis laisser décanter si possible ou si le surnageant est trouble filtrer. Répéter cette opération deux ou trois fois puis laver sur filtre à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures (test à $\text{NO}_3 \text{ Ag}$), transvaser en allonge à décantation puis reprendre au paragraphe 4.1.

5- Calculs : Si b en mg = correction introduite par le témoin sans sol

Prélèvement (Argile + Limon)

Si p = poids de la capsule utilisée en mg

p' = poids de la capsule + (Argile + Limon) en mg

$p' - p = a$ mg

$$\text{on a } \boxed{\% (A + L) = \frac{a - b}{4}}$$

Prélèvement Argile : si p' = poids de la capsule utilisée en mg

p'' = poids de la capsule + Argile en mg

on a % Argile = $p'' - p' = c$ mg

$$\text{d'où } \boxed{\% \text{ Limon} = \frac{a - c}{4}} \quad \boxed{\% \text{ Argile} = \frac{c - b}{4}}$$

Tamisage de sable

Si d = poids de sable restant sur le fond de tamis en g

e = poids de sable restant sur le tamis à 50microns en g

f = poids de sable restant sur le tamis à 200microns en g

on a : % de sables très fins = $d \times 5$

% de sables fins = $e \times 5$

% de sables grossiers = $f \times 5$

6- Remarques

Dans la majorité des sols sableux du Sénégal la détermination du taux d'(Argile + Limon) suffit à caractériser agronomiquement la texture de ces sols. Cette granulométrie simplifiée est le plus souvent demandée dans les analyses. Le gain de temps réalisé est considérable. Il suffira donc d'appliquer le mode opératoire en s'arrêtant au prélèvement (Argile + Limon).

7- Annexes: Tableaux de prélèvement temps-température pour les deux prélèvements à effectuer,

7.2 - Tableau temps-température pour le prélèvement Argile

Température en °C		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Temps de chute particules < 2 µ pour 10 cm (heures et minutes)		9.05	8.51	8.37	8.24	8.12	8.00	7.48	7.37	7.26	7.16
Part. < 2 µ Prof. de dé- cantation après des temps de (cm)	6 heures	6.6	6.8	7.0	7.2	7.3	7.5	7.7	7.9	8.1	8.3
	7 heures	7.7	7.9	8.1	8.3	8.6	8.8	9.0	9.2	9.4	9.3
	8 heures	8.8	9.0	9.3	9.5	9.8	10.0	10.3	10.5	10.8	11.0
Température °C		25	26	27	28	29	30	31	32	33	
Temps de chute de particu- les de taille < 2 µ pour 10 cm		5.47	5.47	5.47	6.38	6.29	6.21	6.13	6.07	6.00	
Part. < 2 µ prof. de dé- cant. après un temps de (en cm)	6 heures	8.5	8.7	8.9	9.1	9.3	9.5	-	-	-	
	7 heures	9.9	10.1	10.3	10.6	10.8	11.0	11.2	11.4	11.6	
	8 heures	11.3	11.5	11.8	12.1	12.3	12.6	-	-	-	

7. - Tableau Temps-température pour prélèvement Argile + Limon pour une chute de 10 cm des particules de taille 20 (en minutes-secondes)

Température en °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Temps mm. secondes	5.27	5.19	5.10	5.03	4.55	4.48	4.41	4.34	4.28	4.22
Température °C	25	26	27	28	29	30	31	32	33	/////
Temps mm-sec.	4.15	4.10	4.04	3.59	3.54	3.48	3.43	3.37	3.32	/////

DETERMINATION DE L'HUMIDITE A DIVERS pF DU SOL

1- Principe

Les réserves du sol en eau disponible pour les plantes peuvent être estimées à l'aide du pourcentage d'humidité du sol lorsque la terre fine, préalablement humidifiée à saturation, est soumise à une pression qui tend à en chasser l'eau jusqu'à ce que les forces de rétention de l'eau par le sol soient égales à la pression appliquée.

La pression la plus élevée appliquée, qui correspond conventionnellement à la force de succion maximum des racines, est de 16 kg/cm² tandis que la pression la plus faible correspondant à celle de l'eau restant dans le sol après ressuyage (humidité au champ) peut varier de 30g à 1 kg/cm² suivant la texture du sol.

L'échelle de pressions utilisées étant très étalée elle est représentée par son logarithme décimal, les points remarquables utilisés étant

pF	2.0	2.2	2.5	2.8	3.0	4.2
P g/cm ²	100	160	320	630	1000	16 000
cm Hg	7.4	11.7	23.5	46.3	73.5	////////

2- Matériel

2.1- Détermination de l'humidité à des pF compris entre 2,0 et 3,0

- Presse à plaque de porcelaine (matériel Soil-Test)
- Papier Joseph
- Anneaux en plastique de 1cm de hauteur environ et 5cm de diamètre
- Balance sensible au 1 mg au Vernier.

2.2- Détermination de l'humidité à pF 4,2 ou supérieur à 3,0

- Presse à membrane de cellophane (Matériel Soil-Test)
- Plaque d'aluminium poli de 30 x 35 cm sur lequel on a tracé une conférence de diamètre intérieur égal au diamètre de la chambre d'extraction.
- Membrane de cellophane hémiperméable, assouplie par trempage dans l'eau distillée 4 à 5 heures.

3- Mode opératoire

3.1- Mesure des humidités à pF inférieur ou égal à 3,0

- Immerger la plaque de porcelaine dans un plateau rempli d'eau pendant 4 heures
- Siphonner l'eau
- Ajuster une feuille de papier Joseph découpée sur la plaque
- Mettre en place les anneaux (les disposer en spirale à partir du centro de la plaque en évitant ccdernier) et les remplir de terre fine soigneusement échantillonnée et légèrement tassée.
- Ajouter de l'eau dans le plateau jusqu'à mi-hauteur des anneaux et laisse imbiber une nuit au minimum.

- Sortir la plaque et la mettre en place dans l'appareil
- Etablir progressivement la pression jusqu'à la valeur voulue en se basant sur le manomètre à colonne de mercure.
- Laisser s'établir l'équilibre (il ne doit pas y avoir pratiquement de consommation d'air comprimé si aucune fuite n'existe). L'équilibre est atteint après une nuit environ.
- Préparer la boîte à tare en aluminium pour recevoir l'échantillon (boîte ouverte), puis ouvrir l'appareil et retirer la terre des anneaux et la mettre dans les boîtes à tare que l'on referme immédiatement, placer l'anneau à côté de la boîte à tare pour pouvoir établir la correspondance puis faire les pesées à l'équilibre.

Ouvrir alors les boîtes à tare et les mettre à sécher à l'étuve à 105°C, peser les échantillons secs.

3.2- Mesure de l'humidité à pF 4,2

- Appliquer la membrane hémiperméable sur la plaque d'aluminium. Il est pratique de placer plaque et membrane sur un plateau rempli d'eau qui est siphonnée au moment de placer les échantillons de terre.
- Pendant cette période, il est nécessaire d'humidifier souvent la membrane par un jet de pissette.
- Disposer les anneaux sur la membrane, en évitant le centre, à l'intérieur de la circonférence délimitant le diamètre intérieur de la chambre d'extraction, remplir de terre fine soigneusement échantillonnée et légèrement tassée les anneaux (il est préférable d'opérer avec une membrane entièrement garnie). Mettre de l'eau dans le plateau jusqu'à la mi-hauteur et laisser imbiber 24 heures.
- Peser sur le fond de la chambre d'extraction une toile à légères mailles (1mm) puis une toile à mailles fines (0,1mm).
- Les arroser et appliquer soigneusement sur le fond en chassant les bulles d'air.
- Poser les plaques d'aluminium sur le fond de la chambre, maintenir d'une main la membrane sur la plaque et retirer la plaque très soigneusement. Les échantillons doivent occuper l'emplacement de la chambre et la membrane doit se coller parfaitement aux toiles.
- Mettre en place la paroi latérale de la chambre puis le couvercle, serrer les boulons et établir la pression.

Après avoir obtenu l'équilibre (24 heures environ) préparer les boîtes à tare pour recueillir les échantillons. Arrêter l'appareil puis retirer les échantillons de la plaque en opérant de la même façon qu'au paragraphe 3.1., faire les mêmes pesées.

4- Calculs

Si P_0 = poids de la boîte à tare utilisée à vide + couvercle

P_1 = poids de la boîte à tare utilisée t couvercle t sol avant passage à l'étuve

P_2 = poids de la boîte à tare utilisée t couvercle + sol après passage à l'étuve

$$\text{on a } \boxed{H \% \text{ à pF } x = \frac{P_1 - P_2}{P_2 - P_0} \times 100}$$

DETERMINATION DE K... (Perméabilité HENIN)

Cette détermination exige l'emploi de tubes pyrex à collerette de 15 cm environ de hauteur et de \varnothing intérieur 32 mm. Ces tubes seront fermés à la base par un morceau d'étoffe maintenu par un élastique (toile à bluter en nylon 0,5 mm). Placer dans le fond du tube du sable grossier GU du gravier (calibre 2 à 3 mm) sur une hauteur de 2 cm exactement. Le gravier est lavé et conserve dans l'eau pour assurer une bonne mouillabilité.

- Echantillonner 50 g de terre

- Placer le tube, dont le fond est garni de gravier, dans un bécher de 250 ml forme haute. Mettre de l'eau dans le bécher jusqu'à environ 1,5 cm au dessus du niveau du gravier.

- Prélever dans une main métallique, environ 1/5 de la prise d'essai, soit 10 g. Laisser tomber cette terre au centre du tube aussi régulièrement que possible. Les particules tombent dans l'eau contenue dans le fond du tube et subissent ainsi un dégazage. Par deux mouvements de rotation sur place, égaliser le niveau de la terre.

- Faire monter lentement le niveau d'eau dans le tube à 2 cm environ au dessus de la terre, au moyen d'une pissette. Opérer avec précaution et éviter dans la mesure du possible les tourbillons perturbant la colonne de terre. Amener ensuite le niveau d'eau du bécher à la hauteur du niveau à l'intérieur du tube. Egaliser le niveau de la terre par deux nouvelles rotations.

- Continuer le remplissage de la même façon par fraction de 10 g environ. On doit éviter la formation d'anneaux dans la colonne de terre entre chacune des additions. Dans le cas de terres très riches en matières organiques on introduit la terre très lentement et par petites fractions.

- Lorsque le remplissage est terminé, ajouter de l'eau dans le tube jusqu'à 1 cm du bord supérieur. Placer le tube sur une rampe, et par l'intermédiaire d'un siphon, le relier à un cristalliseur alimenté par un flacon de Mariotte de façon à conserver un niveau constant. Régler la position du tube pour que le niveau se maintienne à 14,5 cm au-dessus du bord inférieur du tube.

- Laisser l'équilibre s'établir pendant 5 à 10 minutes.

- Au bout de 10 minutes, commencer à recueillir l'eau qui s'écoule à la base du tube. Noter le temps. Mesurer la quantité écoulée au bout d'une heure.

- Mesurer la hauteur de la colonne de terre, en mesurant la distance "base du tube - surface de la terre" et en retranchant 2 cm (gravier au fond du tube).

$$K \text{ (cm/h)} = \frac{Q \text{ cm}^3 \text{ L cm}}{S \text{ cm}^2 \text{ H cm}}$$

• Cette détermination peut être faite sur 6 à 10 échantillons à la fois.

Q peut varier de ξ à 430 cm³ environ

L est en général compris entre 4,4 et 8,5

H = 14,5 cm

S = 8 cm²

$K = \frac{Q \cdot L}{116}$ (erreur relative $\leq 10\%$)

K peut varier de ξ à 60 cm/h

Il peut être bon de laisser percoler plusieurs heures de façon à suivre la variation de K en fonction du temps. Si K diminue de plus de 40% en 2 heures, le jugement à porter sur l'échantillon devra être réservé.

Types de sols

K cm/h

- Rendzine sur calcaire tendre 59,5
- Terre de prairie à excellente structure 6,9
- Terre limon, chaulée 4
- Faire l'analyse on 2 répétitions, donner le résultat avec au maximum un chiffre après la virgule.

DETERMINATION DU CALCAIRE TOTAL DES SOLS

Cette détermination est inutile sur les sols dont le pH est inférieur à 7,0.

1- Principe

Mesure du CO₂ dégagé par attaque du calcaire total du sol à l'aide d'acide chlorhydrique.

2- Matériel

- Calcimètre Bernard
- Balance au 1/10 de g (trébuchet Mettler P1200)
- Papier à peser, tube fond rond de 5 ml.

3- Produits

- HCl environ 6N (diluer au 1/2 l'acide du commerce)
- CaCO₃ - RP préalablement séché à l'étuve.

4- Mode opératoire

- Peser sur un morceau de papier à peser ou dans un bécher P g de terre fine séchée à l'air, P représente un poids de terre suffisant pour provoquer un dégagement de CO₂ compris entre 80 et 100 divisions du calcimètre (P peut varier de 1 à 5 g de terre).
- Placer la terre dans l'erlen à réaction et l'humecter par un minimum d'eau pour en chasser l'air.
- Remplir le tube à fond rond placé dans l'erlen du calcimètre par 5 ml environ de HCl au 1/2, veiller à ce que l'acide ne se déverse pas dans la fiole.
- Boucher la fiole à réaction, la pince contrôlant l'arrivée d'air étant enlevée et amener le niveau d'air au 0 en maniant la boule réservoir de la main gauche.
- Remettre en place la pince d'arrivée d'air et faire couler l'acide sur la terre, progressivement en tenant la fiole par l'extrémité du col.
- Agiter la fiole de la main droite et faire descendre la boule de la main gauche de façon à ce que l'eau reste au même niveau dans la boule et le tube.
- Laisser stabiliser le niveau et repérer sur la graduation le volume de gaz dégagé

5- Calculs

si P = poids de la prise d'essai en g

v₀ = volume de gaz dégagé correspondant à 400 mg de Ca CO₃

V = volume de gaz dégagé correspondant à P g de sol

le taux de calcaire en pourcentage de la terre fine est :

$$\text{Ca CO}_3\% = \frac{0,4 \times v}{P \cdot v_0}$$

(Exprimer le résultat avec une décimale.)

DOSAGE MANUEL RAPIDE DU PHOSPHORE ASSIMILABLE
A L'ACIDE ASCORBIQUE A FROID

1 Réactifs

- Extraction du P205 du sol selon Truog

- . Réactif : H₂ SO₄ N/500 préparé par dilution de H₂ SO₄ N ou N/10 titrisol.
- . Ajouter 3g de SO₄ (NH₄)₂ par litre de solution pour amener la solution à pH 3,0.

- Dosage proprement dit :

. Réactifs :

- * molybdate d'ammonium: dissoudre 15g de paramolybdate d'ammonium dans 500ml d'eau distillée,, stocker à l'abri de la lumière au réfrigérateur.
- * acide sulfurique: diluer 140 ml de H₂ SO₄ concentré (d= 1,82 - 36 N) par 900 ml d'eau distillée. (. . . Dans un bécher de 1 litre, mettre 400 ml d'eau distillée, ajouter lentement et en agitant 140 ml de H₂ SO₄ puis à nouveau avec précaution 500 ml d'eau distillée. Laisser refroidir avant de transvaser en flacon si possible brun.
- * Acide ascorbique à 5,4%: préparer 50 ml de solution juste avant l'emploi
- * Emétique (tartrate double d'antimoine et de potassium) - dissoudre 0,34 g d'émétique dans 250 ml d'eau distillée (à conserver en flacon plastique au réfrigérateur).
- * Gamme étalon de dosage: à partir d'une solution de P à 1000 ppm de P (4,390 g/l de P₂O₅ séché à 80° - 2 heures) préparer une solution de-1? à 50 ppm en diluant 5 ml de solution mère à 100 ml avec le réactif d'extraction du phosphore assimilable. Cette solution à 50 ppm est à préparer à chaque série.

2 - Mode opératoire

2.1. Extraction du phosphore assimilable :

Peser 10 g de terre séchée et tamisée à 2mm, ajouter 400 ml de réactif d'extraction et agiter 30 mm à l'agitateur rotatif.

Filter sur filtre moyen et sec en rejetant les 30 à 50 premiers ml du filtrat puis recueillir en flacon de stockage de 60 ml environ en rinçant le flacon avec le filtrat lui-même. Stocker en vue du dosage.

Il est possible d'opérer avec 5g de sol et 200 ml de réactif d'extraction.

2.2- Dosage proprement dit

- . Préparation du réactif complexe de coloration: (préparer une quantité de réactif suffisante pour la série à analyser soit pour une série de 20 échantillons et 6 témoins, préparer 100 ml de réactif). Dans un erlen de 100 ml ou 200 ml mettre dans l'ordre 20 ml de molybdate d'ammonium à 3%, 50 ml de solution de H₂ SO₄, 20 ml d'acide ascorbique et 10 ml d'émétique. Agiter l'erlen à la main entre deux additions de réactif.

- Mode opératoire :

Dans une fiole jaugée de 25 ml prélever 20 ml d'échantillon de sol ou moins (v)
l'échantillon est riche en phosphore assimilable ajouter alors (20 -v) ml de témoin d'extraction. Ajouter 2,5ml de réactif complexe de coloration

compléter à 25 ml avec H₂O D et colorimétrer après 5 minutes au minimum à 8200 Å. La gamme étalon est faite de la façon suivante: à partir de la solution étalon de P à 1000 ppm/cc prélevé 5 ml et diluer à 100 ml avec le réactif d'extraction du phosphore puis à partir de la solution ainsi obtenue prélever 5 ml et diluer à 50 ml avec le même réactif d'extraction du phosphore, (la solution obtenue alors contient 5 ppm de P). Dans une fiole jaugée de 25 ml prélever 0 - 1 - 2 - 3 - 4 et 5 ml de solution de P à 5 ppm ajouter à chaque fiole respectivement 20 - 19 - 18 - 17 - 16 et 15 ml de réactif d'extraction de P (à la pipette baton de 20 ml) traiter alors comme les échantillons (addition de réactif complexe et colorimétrie).

- Calculs

S i V = volume d'extrait pipeté pour le dosage
si N = correspondance en $\mu\text{g P/fiole}$ de 25 ml de la lecture effectuée

on a : teneur en P (ppm) dans le sol = $N \times \frac{400}{10V}$

dans le cas très général ou $v = 20$ ml on a

ppm P Truog = $N \times 2$ et $\boxed{\text{ppm P205 Truog} = N \times 4,58}$

Réglage Jean et Constant : $\lambda = 8200 \text{ \AA}$

cuve = 1 cm

$T_{0,5} = 89$ à travers eau/ distillée qui sert de 0 optique
gamme linéaire de 0 à 25 $\mu\text{g P/fiole}$ de 25 ml

Remarques :

La méthode Truog a été choisie parmi les très nombreuses méthodes d'extraction du phosphore assimilable des sols, car des études préliminaires (MONTAGNE) ont montré que cette technique extrayait les quantités les plus fortes de P dans le cas des sols sableux du Sénégal. De plus elle est facile à mettre en œuvre donc adaptée aux grandes séries d'analyses.

Les teneurs en P205 assimilable des sols sableux du Sénégal varient considérablement avec les traitements phosphatés du sol, elles peuvent aller de 2 à 4 ppm pour des sols non fertilisés jusqu'à plus de 150 ppm pour des sols de la "tache phosphatée" de Thiès ou pour des sols ayant reçu un phosphatage de fond.

Remarque :

Il est possible de faire les dosages par colorimétrie automatique (Cf. Annexe I-6) avec les conditions de réglage suivantes du manifold :

- Gamme étalon : 0, 0-2, 0-5, 1, 1-5, 2, 3 ppm P
- Cuve : 1-5 cm de trajet optique
- Expansion : 2
- Pompage échantillon: sur tube jaune ou violet.

DETERMINATION DE L'ALUMINIUM ECHANGEABLE
ET DES CATIONS ECHANGEABLES AU KCl

1- Principe

Dans les sols acides (pH voisin ou inférieur à 5,5) l'aluminium peut exister sous forme cationique Al^{3+} , cette forme qui participe à la saturation du complexe absorbant du sol peut être à l'origine de toxicités pour certaines plantes qui peuvent en accumuler des quantités considérables, en particulier dans le système racinaire. La détermination du taux d'aluminium échangeable est donc d'un grand intérêt agronomique.

Ce cation est extrait par percolation au KCl normal et dosé par colorimétrie automatique à l'éryochrome cyanine. Le Calcium et le Magnésium échangeables peuvent être dosés sur le même extrait par absorption atomique.

2- Matériels

L'extraction proprement dite ne présente pas de difficultés particulières, elle peut être effectuée en très grandes séries soit à l'aide du dispositif d'extraction des bases échangeables des sols soit directement sur filtre. Les dosages rapides sont effectués par colorimétrie automatique sur une chaîne électrosynthèse dont le manifold est décrit en annexe et par absorption atomique sur un AAS.P.E306.

3- Réactifs

Extraction : KCl (74.5 g de KCl/litre de solution)

Dosage de l'Aluminium

Eryochrome cyanine à 200 mg/l contenant 2 ml de HNO_3 RP (durée de conservation 1 semaine environ au réfrigérateur et à l'abri de la lumière)

. Acide ascorbique à 1 g/l (conservation 1 à 2 semaines au réfrigérateur)

. Tampon Acétate de sodium à 50 g/l ajusté à pH 6,2 avec CH_3COOH .

4- Mode opératoire

4.1- Extraction

Dans des béchers de 50 ml propres et secs ou sur des papiers à peser, peser 10g de terre fine (Mettler P 1200) soigneusement échantillonnée

Dans le cas de percolation sur entonnoire, préparer un banc de filtration un entonnoir muni d'un filtre rapide mouillé avec le réactif d'extraction. Mettre les échantillons dans les entonnoirs et percoler par petites portions de réactif d'extraction en recueillant le percolat dans des fioles jaugées de 100 ml (la durée de percolation doit être de 3 à 5 heures environ). Ajuster à volume les fioles avec le réactif d'extraction, homogénéiser et conserver en vue de dosage.

Dans le cas où la percolation est faite sur un dispositif des bases échangeables du 801: mettre un morceau de coton dans le col des allonges à percolation puis transvaser les échantillons. Mettre en place le dispositif (réservoir de liquide d'extraction, allonge, fioles de 100 ml) et mouiller le sol par 20 ml environ de réactif d'extraction. Laisser en contact quelques heures puis régler l'écoulement pour que la percolation

dure 3 heures environ. Ajuster les fioles à volume avec le réactif d'extraction, homogénéiser et conserver en vue du dosage (ne pas excéder 3 jours de conservation).

4.2- Gamme étalon

Dosage de l'Aluminium échangeable

Solution mère de Al^{3+} à 1 g/l de Al^{3+} , à partir de cette solution préparer une solution fille à 100 mg/l de Al^{3+} (préparer 200 ml de cette solution). Préparer aussi 1 litre de solution KCl 2 N.

Dans des fioles jaugées de 100 ml faire les prélèvements indiqués dans le tableau ci-après puis compléter à volume avec de l'eau distillée, et homogénéiser.

Remarque :

Les valeurs de teneurs en me p. 100g de sol sont données pour des conditions d'extraction standard.

N° fiole	1	2	3	4	5	6	7
ML Solution Fille	0	2	5	10	15	20	25
100 ppm Al/Fiole							
KCl 2 N	100	100	100	100	100	100	100
////////////////////////////////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
Teneur en Al ppm Al^{3+} /Fiole	0	1	2,5	5	7,5	10	12,5
Al^{3+} /Sol me p.100g	0	0,11	0,28	0,56	0,83	1,11	1,39

Dosage du Calcium et du Magnésium extrait

Solution mère étalon titrisol 1 g/l de Ca^{++} et Mg^{++} , à partir de cette solution préparer des solutions filles de Ca^{++} et de Mg^{++} à 100 µg/ml.

Dans des fioles jaugées de 200 ml faire les prélèvements indiqués sur le tableau ci-après, puis compléter à volume avec de l'eau distillée.

N° Témoin		1	2	3	4	5	6	7	8	
Solution fille Ca ⁺⁺ ml/Fiole		0	2	4	8	12	20	30	40	
Solution fille Mg ⁺⁺ ml/Fiole		0	1	2	3	4	8	12	16	
Solution de KCl 2 N ml/Fiole		4	100	100	100	100	100	100	100	
Concentration	Ca ⁺⁺	ppm/fiole	0	1	2	4	6	10	15	20
		me.p.100g Sol	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	0.75	1.00
	Mg ⁺⁺	ppm/fiole	0	0.5	1	1.5	2	4	6	8
		me p.100g sol								

Les valeurs en me p.100g de sol ne sont valables que dans les conditions standard d'extraction.

Pour le manifold de dosage de l'Aluminium, se reporter à l'annexe I-1. Le milieu d'analyse étant fortement chargé en sels, il est indispensable d'utiliser pour les dosages par absorption atomique le bec circulaire et de rincer abondamment l'ensemble du brûleur après usage.

EXTRACTION ET DOSAGE DES BASES ECHANGEABLES

ET DE LA CAPACITE D'ECHANGE DES SOLS

- La technique utilisée est la séquence - Percolation à AcN NS normal pH7
 - Lavage à $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - Percolation à NaCl 10 %

La méthode n'est pas parfaitement rigoureuse car elle ne tient pas compte des variations dues au pH du sol, ni de problèmes posés par l'encombrement stérique différent des cations intéressés par les phénomènes d'échange. De plus dans le cas des sols calcaires ou salins une partie de sels solubles est extraite par l'acétate d'ammonium.

1- Réactif :

- Acétate d'ammonium normal neutre. Solution à 77,04 g/l - ajuster à pH7 avec NH_4OH ou CH_3COOH (Ac NH_4)

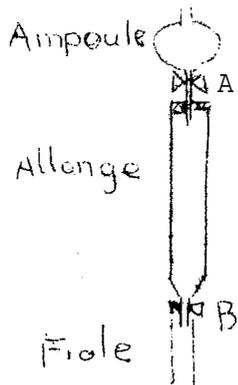
- Alcool à 96° Bon goût - peut être réutilisé après précipitation de SO_4 (NH_4)₂ par l'acide sulfurique, filtration et distillation en rejetant les têtes et queues de distillation.

- NaCl à 10% acidifié par HCl pour obtenir une solution de normalité 0,05N en HCl (100g NaCl + 5 ml HCl N/litre)

- La_2O_3 en solution chlorhydrique correspondant à 5% de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ soit 1,87% de La (42,83g La_2O_3 + 80 ml HCl RP pour 2 litres de solution).

2- Mode opératoire

2.1. Généralités: Les percolations sont faites dans des tubes à percoler de \varnothing environ 2 cm dont l'orifice d'écoulement est muni d'un tampon de coton tassé de 1 à 2 cm environ. Le tube est surmonté d'une ampoule en verre de 250 ml dont l'orifice s'adapte hermétiquement au tube de percolation. Des pinces à vis servent à régler les débits de liquide des allonges et tubes de percolation.



- Dans tous les cas la percolation est effectuée comme suit:

- 1) x mise en place du liquide à percoler dans l'ampoule à réservoir
- 2) fermer la pince à vis B et introduire de 20 à 30 ml de liquide à percoler dans l'allonge en ouvrant la pince A, puis fermer la pince A. Laisser reposer pendant 4 heures ou une nuit après avoir fixé le bouchon hermétiquement à l'allonge à percolation dans le cas de AcNH_4 et NaCl, pour l'alcool percoler immédiatement).
- 3) Ouvrir les pinces B et A et régler la vitesse de percolation avec B de façon à ce que le liquide s'écoule en 3 ou 4 heures environ, soit au rythme de 1 goutte toutes les 3 à 5 secondes environ.

2.2, Dispositions particulières à chaque solution utilisée

2.2.1. AcNH_4 --- mise en place du sol: Peser 10 g de terre fine dans un tube à essai, mettre dans l'allonge à percoler 20 ml environ de AcNH_4 , puis transvaser le sol du tube à essai dans l'allonge en faisant tourner celle-ci sur elle-même pour obtenir une répartition homogène du sol dans l'allonge. Rincer les parois de l'allonge avec un peu de AcNH_4 . Recueillir en fiole jaugée de 200 ml.

2.2.2. Alcool ----Rincer l'ampoule réservoir **avec** de l'eau distillée (a la pissette) puis ajouter 250 ml d'alcool à 95°. Percoler le sol **par** ces 250 ml, recueillir le percolat dans des verres à pied ou des **béchers** le conserver en vue de la **récupération** de l'alcool.

2.2.3. Nacl ----)Rincer l'ampoule réservoir avec de l'eau distillée puis ajouter 250 ml de solution de Nacl. Percoler en recueillant en fiole jaugée de 250 ml.

Nota : Après percolation les fioles jaugées sont ajustées à volume avec **le** liquide de percolation, puis homogénéisées, une aliquote est **transvasée** en flacon plastique de 60 ml **et** est stockée en attendant les dosages de **capacité d'échange** et des bases échangeables.

- Le **planning** souhaitable pour une série d'extraction de 80 échantillons par semaine est donné ci-après

	Matin	Après-midi
Lundi	Pesées des échantillons et mise en place du dispositif	Préparation de NaCl et des réactifs d'analyse
Mardi	Percolation Ac NH ₄ préparation du matériel pour dosages des B.E	Rinçage des ampoules, addition de l'alcool et percolation
Mercredi	Addition de NaCl = percolation, Dilution pour dosage de Ca-Mg Dosages par absorption atomique	Dosages par absorption atomique
Jeudi	Dosage de la capacité d'échange (cf Annexe I-2)	Calculs divers et lavage du matériel
Vendredi	Calculs divers et lavage du matériel	Préparation de Ac NH ₄ série suivante - préparation du matériel
Samedi	- Transcription des résultats - Préparation du matériel - Nettoyage pailasse, etc...	

3- Dosage proprement dit des bases échangeables- 3.1- Gamme étalon

Elle est préparée à partir d'échantillons titrisol Morck à 1 g/l d'élément (Na - K - Ca - Mg - Mn) et est stockée au réfrigérateur, elle est diluée 25 fois au moment du dosage.

Tableau : Mode de préparation de 12 gamme étalon concentrée pour dosage des bases échangeables (utiliser des fioles jaugées parfaitement propres de 200 ml, ajuster à volume avec de l'eau distillée, sortir du réfrigérateur une heure environ avant d'effectuer les dilutions).

Témoign n°		0	1	2	3	4	5	6	7	8
ml de solution de 200 ml	Ca	0	2,5	5,0	10	15	20	30	40	50
	Mg	0	1	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20
	K	0	0,5	1	2	3	4	6	8	10
	Na	0,	0,5	1	2	3	4	6	8	10
	Mn	0	0,5	1	2	3	4	6	8	10
(ppm) d'élément des solutions cibles volumes	Ca	0	12,5	25	50	75	100	150	200	250
	Mg	0	5	12,5	25	37,5	50	62,5	75,0	100
	K	0	2,5	5	10	15	20	30	40	50
	Na	0	2,5	5	10	15	20	30	40	50
	Mn	0	2,5	5	10	15	20	30	40	50

3.1.1. Dilution par le dosage de Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺

- Transvaser dans un bécher parfaitement sec environ 10 ml de solution étalon concentrée préalablement réchauffée à la température ambiante et remettre la solution concentrée au réfrigérateur.

- Dans une fiole jaugée de 50 ml prélever :
 - . 2 ml de solution étalon concentrée
 - . 10ml de solution d'extraction des bases échangeables ayant servi à extraire les échantillons à analyser
 - . 5 ml de solution standard de Lanthane (à la pipette à piston)
 puis ajuster à volume avec de l'eau distillée.

3.1.2. Dilution pour le dosage de Na⁺ et K⁺

Dans des fioles jaugées de 50 ml prélever comme précédemment 2ml de solution étalon concentrée puis diluer à volume avec la solution d'extraction (Ac NH₄) des bases échangeables ayant servi à extraire les échantillons à analyser.

Tableau des concentrations obtenues au cours de ces dilutions (en ppm dans la solution diluée et en correspondance en mg p.100g de sol dans le cas de dilutions et d'extraction selon les conditions standard d'analyse.

Témoign n°		0	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution diluée (ppm) en solu- tion	Ca	0	0,5	1	2	3	4	6	8	10
	Mg	0	0,2	0,5	1	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
	K	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,0
	Na	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,0
	Mn	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,0
Solution diluée correspondance niveau sol en mg p. 100g	Ca	0	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00
	Mg	0	0,16	0,41	0,82	1,23	1,64	2,06	2,47	3,29
	K	0	0,005	0,010	0,021	0,031	0,041	0,062	0,082	0,103
	Na	0	0,009	0,017	0,035	0,052	0,070	0,104	0,139	0,174
	Mn	0	0,002	0,004	0,007	0,011	0,015	0,022	0,029	0,036

3.2- Préparation des extraits en vue du dosage

Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ sont dosés après dilution de 5 fois des échantillons soit: on fioles jaugées de 50 ml prélever 10 ml d'extrait, ajouter à la pipette à piston 5 ml de solution de Lanthane et doser par absorption atomique après avoir ajusté à volume avec de l'eau distillée.

Na⁺⁺ et K³ sont dosés directement par émission de flamme dans les extraits Ac NH₄.

• Conditions de flamme et réglage du Spectrophotometre AAS P.E.306 pour le dosage par absorption automatique et omission de flamme des bases échangeables dans les sols

Elément	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
Type fonct.	Absorption atomique	Absorption atomique	Emission de flamme	Emission de flamme
1 lampe mA	10	6	sans	sans
Position du bec	//	//	//	//
λ en nm	217 (vis) (422,7)	285 (UV) (285,2)	295 (VIS) (589,0)	383 (VIS) (766,0)
Filtre	sans	sans	sans	avec
Fente	4	4	4	4
Gain	Zone verte	Zone verte	Zone verte à T max.	Zone verte à T max.

4- Dosage proprement dit de la capacité d'échange

Le dosage est effectué par colorimétrie automatique de l'ion ammonium au dichloroisocyanurate de sodium (cf annexe n° I-2 - tube d'échantonnage E2).

La gamme étalon est effectuée à partir d'une solution étalon de N (NH₄) à 1000 ppm de N, en milieu d'extraction (NaCl 10% acidifié), elle sera préparée en ajoutant en fiole jaugée de 200 ml la quantité suivante:

N° témoin	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Qt de N à 1000 ppm	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12
ppm N en solution	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
C.E.C. P. 100 (condition standard extr)	0	0,89	1,781	2,68	3,57	4,461	5,361	7,141	8,93	10,71

Ajouter à chaque fiole étalon 100 ml d'une solution de NaCl à 20% contenant 10 ml HCl environ normal/litre puis ajuster à volume avec de l'eau distillée. Conserver au réfrigérateur en flacons bouchés.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM AMORPHE - EXTRACTION AU REACTIF DE TAMM

1- Principe

Le réactif de Tamm (acide oxalique - oxalate d'ammonium) dissout les oxyde amorphes de l'Aluminium par complexation. L'excès de réactif est détruit par attaque nitroperchlorique et l'Aluminium déterminé par colorimétrie automatique à l'éryochrome cyanine.

2- Réactifs

Réactif de Tamm : Dissoudre dans une fiole jaugée de 1 litre 12,60g d'acide oxalique p.a. et 24,0g d'oxalate d'ammonium, ajuster à volume avec l'eau distillée.

- . Chlorure d'ammonium : solution à 26,8 g/litre
- . Acide perchlorique 60% p.a.
- . Acide nitrique 65% p.a.
- . Acide chlorhydrique à 0,5% (5 ml de HCl/litre de solution)

3- Mode opératoire

Peser dans un tube à centrifuger de 100 ml 5g de sol tamise à 2mm soigneusement échantillonné (ou de 0,5 à 1g d'argile).

Ajouter 50 ml de réactif de Tamm et laisser agir 5 heures à l'obscurité en agitant de temps en temps. Centrifuger à 3000 t/mn pendant 10 mn environ puis décanter le surnageant dans une fiole jaugée de 200 ml. Laver 2 fois le résidu par 50 ml de NH₄Cl, centrifuger et joindre le surnageant au premier, ajuster à volume avec de l'eau distillée et homogénéiser.

Dans un bécher de 50 ml prélever 10 ml d'extrait précédent. Ajouter 2ml de HClO₄ et 5 ml de HNO₃ puis couvrir d'un verre de montre après avoir mis une bille de verre et attaquer sur plaque chauffante à chauffage doux pendant 1 heure dans le bécher d'attaque et aller à sec jusqu'à disparition de l'odeur d'acide.

Reprendre le résidu par quelques ml de HCl à 0,5% et transvaser en fiole jaugée de 100 ml, laver le bécher avec HCl à 0,5 en joignant les eaux de lavage à la fiole puis ajuster à volume avec HCl à 0,5%.

Doser Al³⁺ par colorimétrie automatique à l'éryochrome cyanine en utilisant le manifold adapté aux échantillons en milieu légèrement acide (cf annexe I-5) à l'aide d'une gamme étalon préparée dans les conditions suivantes en fiole jaugée de 250 ml et contenant 2,5 ml de HCl au 1/2 par fiole

Témoïn n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Qt de Al ³⁺ 100 ppm	0	5	10	15	20	25	30
ppm Al ³⁺ (fiole)	0	2	4	6	8	10	12
%o Al ³⁺ /sol (5g sol au départ)	0	0,8	1,6	2,4	3,2	4	4,8
%o Al ₂ O ₃ /sol	0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,6	9,1

EXTRACTION ET DOSAGE DU FER LIBRE

- Principe

Une partie du fer contenu dans le sol se trouve sous forme d'oxyde plus ou moins amorphe,, il peut d'ailleurs servir de **ciment** entre les particules du **sol**. La détermination des taux de fer se trouvent sous forme d'**oxydes** présente un intérêt **pédologique** pour les études de podzolisation et de latdrisation des sols et **intérêt** agronomique pour les études de fixation du phosphate, enfin l'**extraction** des oxydes de fer facilite les études **minéralogiques**. L'**extraction** de ces oxydes est basée sur leur réduction par le **dithionite** de sodium.

-Réactifs

- Solution normale d'**acétate** de sodium (132 g/l) + 0,2 N **tartrate** de sodium (3 g/l)
- **Dithionite** de sodium (**hydrosulfite** de sodium) $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_4$ pulvérisé
- Acide **chlorydrique** N/20 (4,2 ml. de HCl RP./l de solution)
- Acide sulfurique et nitrique concentré.

- Matériel

- Bain-marie à 40°
- Centrifugeuse
- **Chaine Electro-Synthèse** avec manifold de dosage du fer au TPT2 ou à l'O. **phénantroline** (cf. annexe I-4).).

- Mode opératoire

Dans un tube à centrifuger de 100 ml en verre ou en plastique peser 1g exactement de sol broyé soigneusement échantillonné. Ajouter 50 ml d'eau distillée (cas général - sols dior, etc...) ou de solution mixte de **tartrate-acétate** dans le cas de sols calcaires ou humifères. Ajouter aussi 2 g de **dithionite** de sodium à l'aide d'une mesurette **calibrée**.

Porter au bain marie à 40°C pendant une heure en agitant par rotation décanter le surnageant dans une fiole jaugée de 500 ml,

Reprendre le **résidu** par 50 ml de HCl N/20 au **bain** marie à 40°C pendant 1/2 heure puis centrifuger à nouveau et **ajouter** le centrifugea-t au premier. Faire un second traitement dithionite-acide et si le résidu n'est pas gris très clair ou incolore, faire un troisième traitement en joignant les **centrifugeats** au **premier**. Ajuster à volume avec de l'eau distillée et **homogénéiser**.

Reprendre dans un **bécher** de 100 à 150 ml, 50 ml de solution ainsi obtenue et ajouter 1 ml de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ concentré et concentrer sur plaque chauffante **jusqu'à** 5 ml environ. Ajouter III gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder le fer, couvrir d'un verre de montre pendant l'**oxydation** (10 minutes environ), l'**attaque** est terminée lorsque la solution est devenue d'un jaune franc stable, enlever le verre de montre, le rincer et amener à sec en évitant les **projections** jusqu'à disparition de l'odeur acide

Reprendre le résidu par quelques ml de HCl à 1%, et filtrer **en** **recueillant** en fiole jaugée de 100 ml et en lavant sur filtre par HCl à 1%. Doser le fer par **colorimétrie** automatique au TPTZ (cf Annexe I-4) ou par absorption atomique à l'aide d'une **gamme** préparée dans les conditions suivantes :

Gamme étalon

Dans des fioles jaugées de 200 ml prélever les quantités de solution de Fe^{3+} à 1000 ppm définies par le tableau suivant, ajouter 2 ml de HCl RP par fiole puis compléter à volume avec de l'eau distillée.

N° Témoin	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
ml Fe^{3+} à 1000 ppm/ fiole	0		2	3	4	5	6
* 1 - W - ppm de Fe^{3+} fiole	0	5	10	15	20	25	30
‰ Fe^{3+} libre/sol	0	5	10	15	20	25	30
‰ Fe_2O_3 libre/sol	0	7,15	14,29	21,44	28,58	35,73	42,87

DOSAGE DU FER TOTAL- Méthode ORSTOM1- Principe

Le fer total peut être extrait du sol par une simple attaque à l'acide chlorhydrique concentré à chaud. Les résultats obtenus par cette méthode très simple sont voisins de ceux obtenus par attaque triacide.

2- Réactifs

H₂O₂ Electro 110 vol

HCl concentré (RP = 12 N)

3- Mode opératoire

Dans un matras de 50 ml peser 1g de sol broyé soigneusement échantillonné. Ajouter 10 ml de HCl et faire bouillir pendant 5 heures sur rampes chauffantes à chauffage assez doux. Après refroidissement ajouter environ 10 ml d'eau distillée puis filtrer sur filtre lent et humide en recueillant dans un bécher de 250 ml, laver à l'eau distillée jusqu'à 100 ml environ. Traiter par 2 à 5 ml de H₂O₂ sous verre de montre puis rincer le verre de montre dans le bécher et concentrer jusqu'à 50 ml environ. Filtrer en fiole jaugée de 100 ml sur filtre moyen et humide, laver sur filtre avec de l'eau distillée en recueillant en fiole de 100 ml. Après homogénéisation prélever 10 ml de cette solution et diluer à 100 ml avec de l'eau distillée,

Doser par colorimétrie automatique au TPTZ (cf Annexe I-4) ou par absorption atomique à l'aide de la même gamme étalon que pour le dosage du fer libre, la dilution finale est identique à celle du fer libre et le calcul aussi.

ATTAQUE NITRIQUE DES ECHANTILLONS DE SOL

L'attaque du sol à l'acide nitrique concentré à chaud, permet, en principe, l'extraction du phosphore total du sol. Des techniques utilisant l'acide nitrique comme réactif d'extraction des bases et en particulier la potasse sont aussi couramment utilisées dans l'évaluation des réserves du sol.

Le dosage, sur le même extrait, des bases (K, Ca, Mg) et du phosphore en permet une évaluation pratique.

1- Réactifs

- Acide nitrique concentré chim pur (65%)
- Acide chlorhydrique RP (12 N)
- Acide chlorhydrique à 10% (100 ml de HCl RP/litre de solution)
- Solution standard de Lanthane (43,86g de La₂O₃ + 50 ml de HCl RP pour 2 litres de solution). Cette solution contient 1,87% de La.

2- Mode opératoire

2.1. Mise en solution des éléments

- Dans un matras de 100 ml peser P g de sol tamisé puis broyé à 100 microns (P peut varier de 1 à 4g et est généralement égale à 4g pour les sols sableux du Sénégal). Ajouter une bille de verre de petit diamètre puis laisser reposer une nuit.

- Porter les matras sur les rampes à minéraliser et régler le chauffage de façon à obtenir une ébullition douce des échantillons.

- Poursuivre l'attaque pendant 3 heures.

- Laisser ensuite le matras et filtrer sur filtre lent, humide, en recueillant le filtrat en fiole jaugée de 50 ml, laver sur filtre avec de l'eau distillés, ajuster à volume et homogénéiser.

- Reprendre une aliquote de 25 ml du filtrat dans un bécher de 100 ml, forme **haute si possible**, et amener à sec sur plaque chauffante à 120°C en surveillant attentivement pour éviter les projections, en fin de dessiccation.

- Ajouter 2 ml de HCl RP, le précipité prend alors une couleur jaune et amener à nouveau à sec jusqu'à disparition de l'odeur acide. Le cas échéant renouveler cette addition d'acide et amener à sec à nouveau.

- Reprendra le résidu par 2,5 ml de HCl à 10% et quelques ml d'eau distillée, chauffer pour faciliter la dissolution puis transvaser en fiole jaugée de 50 ml contenant 5 ml de solution standard de Lanthane.

2.2. Dosage proprement dit

2.2.1. Dosage des bases (K, Ca, Mg)

Il est effectuée sur les extraits précédents par émission de flamme (K) et absorption atomique (Ca-Mg) par rapport à une gamme étalon complexe préparée de la façon suivante :

E R R A T A

Page	§	Ligne	Au lieu de	Lire
2	5	1	nécessitent	nécessitant
2	5	6	100 :	100 μ
4	2	3	agrégats par dispersion des colloïdod	agrégats par dispersion des colloïdes
5	4-2-1	2	Volume	Volumes
7	tab.7	titre	particules (2 μ taille < 20 μ	particules > 2 taille > 20 μ
9	4	3	Coucle	couvercle
10	7	4	flaco	flacon
14	Remarque		cuve : 1-5 cm	cuve : 1,5 cm
15	1	5	déterminagion	détermination
21	tableau	titre	la solution dilués et ou correspondance	la solution et correspondance
23	1	1	réactif de TAMM (acide exalique-exalate	réactif de TAMM (acide oxalique - oxalate
23	3	14	avec HCl à 0.5 en joignant...	avec HCl à 0,5% en joignant . . .
24			<u>Principe; -Réactifs; Matériel; Mode opératoire</u>	<u>1-Principe; 2-Réactifs; 3-Matériel; 4-Mode opératoire</u>
24	3	3	du fer au TPT2	du fer au TPTZ
24	4	9	aajouter	ajouter
27			28 (numéro page)	27 (numéro page)
27	2-1	2	égale	égal
27	-2-1	8	laisser ensuite la matras	laisser refroidir ensuite le matras
28	2-2-2	tableau	0,05	0,5
29		6	... appropriées entre courant d'oxygène	... appropriées entre le courant d'oxygène...
30	1	eq.Red.	24 ----> 31 puis 21	2 ⁺ ----> 3 ⁺ puis 2 ⁺
32		2	1.727 la teneur	1.727 de la teneur
33	3	1	peser P g de sols	peser P g de sol
33	3	15	... attaque des verres par	... attaque du verre par
34		2	taux d'oxydation par le sol	... taux d'oxydation par le bichromate...
35	3	2	catalyseur duDumazert et Marcellot	catalyseur de Dumazort et Marcellot
36	tableau		% N sol (attaque standard)	%o N sol (attaque standard)
38		8	scientifiquementvrais et ceux obtenus	scientifiquementvrais est celui obtenusur...
38		16	.. 3 heures environ.Laiser décanter	... 3 heures environ. Laisser décanter,..
42	1.1.	5	transvaser en fioles jaugées de 2 litres	transvaser en fiole jaugée de 2 litres.
42	1.1.	8	... de base setconvenablement dilués	... de base est convenablement diluée
42	1.2.	2	... de sodium est ajusté de sodium est ajustés...
45	1'3.	2	... au mode d'emploi de cet appareil: Annexe II	... au mode d'emploi de cet appareil).
46	2.1.	1	... obtenu après dilution de 1 litre	... obtenu par dilution dans 1 litre

.../...

Page	§	Ligne	Au lieu de	Lire
48	4.2	3	(10 ml de S à 1000/250 ml...	(10 ml de S à 1000 ppm pour 250 ml...
54	Remarque		le système pompe de l'échantillon N	le système pompa l'échantillon N
58	1	7	puis transvaser en fio-fiole jaugée	puis transvaser en fiole jaugée
59	3	11	témoins préparer à partir.... décrite	témoins préparés à partir ... décrites...
50	4	3	Marcellot	Marcellot
66	1	2	automatique de complexe	automatique du complexe
66	3	11	gouttes du filtra	gouttes du filtrat
67	3		étalon supplémentaire 75/100 et 150	étalon supplémentaire 75, 100 et 150
Annexe	1	17	débullage f ^u flux	débullage du flux
Annexe	1	 mettre les mousses aux app,.....	mettre les houses aux app....
Annexe I-6		tableau	5 5 puis 10 10	5 puis 10
Annexe A			Spectrophotomètre p.e. 306	Spectrophotomètre P.E. 306.

Tableau : Préparation de la gamme Qtalon concentrée pour dosage des bases nitriques.

Témoin n°		0	1	2	3	4	5	6
Quantité de solution mère étalon à 1000 ppm (fiolle de 200 Mg)	K	0	4	10	20	40	60	80
	Ca	0	1	2	4	8	12	16
	Mg	0	1	2	4	6	8	10
Concentrations obtenues en ppm	K	0	20	50	100	200	300	400
	Ca	0	5	10	20	40	60	80
	Mg	0	5	10	20	30	40	50

Au moment de l'emploi, laisser reprendre aux témoins la température ambiante et transvaser une aliquote dans des petits béchers parfaitement propres et secs et en prélever 5 ml en fiolle jaugée de 50 ml, ajouter 5 ml de solution standard de Lanthano et 2,5 ml de HCl à 10%, compléter à volume avec de l'eau distillée.

Les concentrations des solutions de travail ainsi préparées sont:

Témoin n°		0	1	2	3	4	5	6
ppm en solution siluée	K	0	2	5	10	20	30	40
	Ca	0	0,5	1	2	4	6	8
	Mg	0	0,5	1	2	3	4	5
Résultat/sol en mg.p.100g (attaque sur 4g de sol)	K	0	0,128	0,321	0,641	1,282	1,923	2,564
	Ca	0	0,063	0,125	0,250	0,500	0,750	1,000
	Mg	0	0,103	0,206	0,411	0,627	0,822	1,028

2.2.2. Dosage du phosphore

Il est effectuée par colorimétrie automatique au phosphomolybdate d'ammonium après réduction du complexe à l'acide ascorbique à chaud (cf. annexe I-6). La gamme étalon utilisée contient de l'oxyde de Lanthano et de l'acide chlorhydrique en concentration identique à celle des témoins et est préparée comme suit: Dans des fioles jaugées de 250ml mettre 25 ml de solution standard de Lanthano, ajouter 12,5 ml de HCl à 10% puis les quantités définies au tableau suivant de solution Qtalon de P à 1 g/l de P (PO₄H₂K séché 2 heures à l'étuve à 4.390 g/l). Compléter à volume avec de l'eau distillée et conserver au réfrigérateur.

Témoin n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8
ml de P à 1000ppm	0	0,25	0,05	1	1,5	2	3	4	5
(P) obtenues ppm	0	1	2	4	6	8	12	16	20
% P ₂ O ₅ ds le solj	0	0,057	0,115	0,229	0,344	0,458	0,687	0,916	1,145

DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE DU SOL
METHODE AUTOMATIQUE A L'ANALYSEUR LECO

La matière organique de l'échantillon à analyser est minéralisée par combustion dans un four à induction parcouru par un courant d'oxygène. Le CO_2 forme est retenu par un filtre à tamis moléculaire puis libéré après chauffage tandis que la vapeur d'eau est retenue sur un filtre à anhydron et à H_2SO_4 . Le CO_2 libéré introduit une différence de conductivité thermique mesurée par des cellules appropriées entre courant d'oxygène pur et celui chargé de CO_2 .

Après étalonnage, à l'aide de témoins fournis par le constructeur, l'appareil permet la lecture directe du taux de carbone dans l'échantillon après correction du poids d'échantillon utilisé.

Mode opératoire

Pour le mode d'emploi de l'analyseur proprement dit, se référer à la notice du constructeur.

Les quantités de carbone entrant en jeu étant extrêmement faibles, il est excessivement important de travailler dans des conditions parfaites de propreté et surtout de ne pas toucher avec les doigts les creusets ou terre réfractaire contenant l'échantillon.

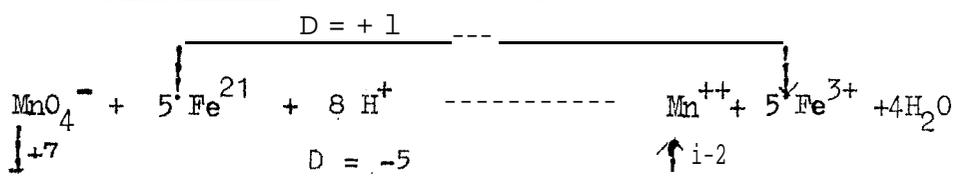
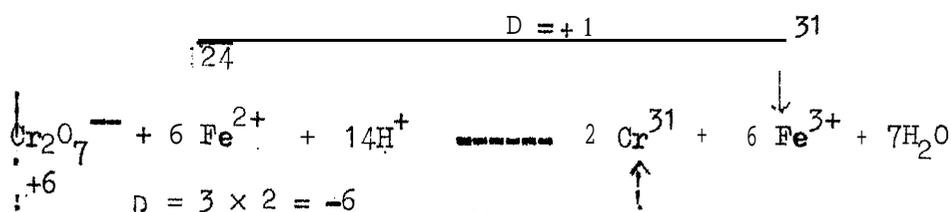
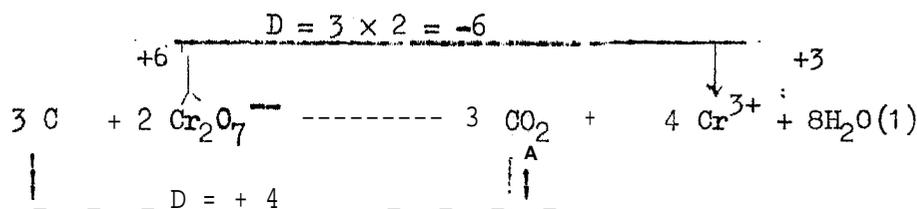
A l'aide de la balance au 1/10 de mg peser un poids connu versé de 250 mg de sol broyé à environ 100 microns directement dans un godet en terre réfractaire approprié, préalablement abondamment lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve à 105°C (faire des séries de 100 pesées au minimum). Garder les godets soigneusement à l'abri de toute pollution organique sur les portoirs spéciaux puis étalonner l'appareil et mettre dans chaque godet une mesurette d'accélérateur au fer et à l'étain. Passer ensuite les échantillons à l'appareil analyseur.

, DOSAGE MANUEL DU CARBONE ORGANIQUE

METHODE DE WAKLEY AND BLACK

1- Principe

Le carbone organique du sol est oxydé par le bichromate de potassium à froid, l'excès de bichromate est détruit par un excès de sel de Mhor dont l'excès est lui-même titré par le permanganate de potassium. Les équations d'oxydo-réduction entrant en jeu sont les suivantes



La réaction d'oxydation de la matière organique par le bichromate de potassium n'est pas complète mais correspond sensiblement à 77% du carbone présent. En général on considère que le dosage est correct lorsque le rapport bichromate réduit sur bichromate encore oxydé est compris entre 0,6 et 1,65, en réalité l'incidence de cette contrainte sur le résultat est faible.

2- Réactifs

• Bichromate de potassium normal: faire sécher à l'étuve à 80°C environ 120g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ RP. En peser exactement 98,070g dans une fiole jaugée de 2 litres. Compléter à volume avec de l'eau distillée.

• Sel de Mhor 0,6 N: Dans une fiole jaugée de 1 litre peser au 1/10 de g 250g de sel de Mhor (Sulfate ferreux ammoniacal). Ajouter environ 600 ml d'eau distillée puis 14 ml de H_2SO_4 concentré ($d = 1.83$). Après dissolution complète ajuster à volume avec de l'eau distillée.

• Permanganate de potassium 0,2 N : Mettre à sécher environ 2 heures à l'étuve à 80°C environ 20g de permanganate de potassium RP. Peser exactement 6,320g de KMnO_4 dans une fiole jaugée de 1 litre et ajuster à volume avec de l'eau distillée.

Il est aussi possible d'utiliser les étalons titrisols fournis par le commerce, généralement dosés à 1 ampoule d'étalon pour obtenir 1 litre de solution N/10 soit pour une solution 0,2 N 1 ampoule pour 500 ml de solution.

3- Mode opératoire

• Peser dans un erlen de 250 à 300 ml P g de sol broyé à 100 microns et échantillonné tel que la quantité de carbone présent soit voisin de 20 mg et inférieur à 25 mg, soit, pour les sols sableux du Sénégal P sera généralement égal à 5 ou 10g de sol (la quantité maximum de $KMnO_4$ à verser lors du dosage final est de 40 ml., si non refaire le dosage avec une prise d'essai modifiée en conséquence).

• Ajouter 10 ml exactement de solution de $K_2Cr_2O_7$

• Ajouter 20 ml de H_2SO_4 concentré pur ($d = 1,83$)

• Agiter et laisser reposer 1/2 heure.

• Ajouter alors environ 200 ml d'eau distillée à l'éprouvette puis 20 ml de sel de Mhor à la pipette pour réduire le bichromate en excès (la coloration verte constatée est due aux ions Cr^{3+} formés).

• Titrer l'excès de sel de Mhor par le permanganate 0,2 N jusqu'à apparition d'une teinte bleue gris caractéristique.

• Effectuer pour chaque série d'analyses 4 témoins sans sol dont on prendra la moyenne pour les calculs des résultats.

4- Calculs

Le schéma du calcul est le suivant

si : x = qt de $K_2Cr_2O_7$ utilisée en m.e. pour oxyder la matière organique de P g de sol

v_0 = qt de $K_2Cr_2O_7$ utilisée en ml, de normalisé C_0 pour les témoins et pour l'échantillon

V_1 = qt de sel de Mhor utilisée en ml de normalité C_1 pour les témoins et pour les échantillons

v_2 = qt de $KMnO_4$ utilisée en ml, de normalité C_2 pour les témoins

v_2 = qt de $KMnO_4$ utilisée en ml, de normalité C_2 pour les échantillons

on a $V_1 C_1 = V_0 C_0 + V_2 C_2$ dans le cas des témoins

$V_1 C_1 = x + V_0 C_0 + v_2 C_2$ dans le cas des échantillons

soit : $x = (v_2 - v_2) c_2$

or les équations (1) (2) et (3) nous indiquent que 1 me de $KMnO_4$ correspond théoriquement à 3 mg de carbone soit en réalité $3 \times \frac{100}{77} = 3,9$ mg de C d'où la teneur en C% du sol est

$$C\% (Sol) = \frac{(v_2 - V_2) \times C_2 \times 3,9}{P}$$

Généralement $C_2 = 0,2$ d'où

$$C\% = 0,78 \frac{v_2 - V_2}{P}$$

La teneur en matière organique est obtenue par multiplication par le facteur 1,727 la teneur en carbone du sol.

Remarque

Les chlorures ainsi que d'autres substances présentes dans le sol peuvent être douées de propriétés réductrices. Les résultats obtenus ne sont donc pas valables dans le cas de sols riches en chlorures.

DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE DANS LES SOLS

METHODE DE WAKLEY-BLACK MODIFIEE

1- Principe

Oxydation du carbone des sols par le bichromate de potassium suivie par un dosage volumétrique au sel de Mhor du bichromate en excès.

2- Réactifs

- Acide sulfurique RP 36 N
- Bichromate de potassium exactement normal = solution à 49,035 g/l de $K_2Cr_2O_7$ en milieu aqueux.
- Sel de Mhor 0,1N : solution à 39,214 g/l de sel de Mhor contenant 20 ml/l de H_2SO_4 RP (disposer en permanence de 1 litre de cette solution)
- Fluorure de sodium en poudre
- Diphenylamine à 0,5% en milieu H_2SO_4 RP (à conserver en flacon brun à l'abri de la lumière).

3- Mode opératoire

- Dans une série de fioles jaugées de 200 ml peser P g de sols finement broyé (P varie de 0,5 à 5 g *selon* la richesse supposée en carbone, pour les sols dior P = 5g). Mettre le sol dans la fiole à l'aide d'un entonnoir parfaitement sec et éviter les dépôts de sol sur les parois de la fiole. Ajouter à l'aide de l'éprouvette 20 ml de H_2SO_4 . Agiter en tournant pour bien mélanger puis laisser reposer 1/2 heure. Ajouter alors à chaque fiole à la pissette à gros débit de l'eau distillée jusqu'à un volume de 170 ml environ et homogénéiser. Laisser refroidir environ 1/4 d'heure puis ajuster chaque fiole à l'eau distillée et homogénéiser.

Laisser décanter quelques minutes puis prélever dans chaque fiole 50 ml exactement de solution surnageante et les mettre dans un erlen de 300 ml ajouter juste avant le dosage de chaque échantillon une cuillerée (environ 1g) de fluorure de sodium et III gouttes de diphenylamine puis titrer par le sel de Mhor jusqu'à virage du bleu-noir au vert pâle du liquide. Rincer abondamment les erlen de titration à l'eau ordinaire puis distillée dès la manipulation terminée pour éviter au maximum l'attaque des verres par le fluorure de sodium.

Prendre un blanc sans sol dans les mêmes conditions que les échantillons, répéter 2 fois le titrage de ce témoin

4- Calculs

Sit V = volume de la fiole jaugée

v_0 = volume de la prise d'essai pour dosage

P = poids de sol en g

N_T = volume du sel de Mhor versé pour le Témoin (très proche de 25 ml)

N_E = volume de sel de Mhor versé pour l'échantillon

d = densité du sol utilisé (en général d = 2)

$$\text{on a : } \boxed{R \% C = \left[N_T \left(\frac{V}{V - P/d} \right) - N_E \right] \frac{V - P/d}{V_0 P} \times 0,39 \times \frac{25}{N_T}}$$

La **correction** de volume P/d est négligeable si $P < 1g$. Le facteur 0,39 tient compte d'un taux d'oxydation par le sol de 77%, la **réaction** étant **incomplète**.

Variante : Dosage **colorimétrique** des ions Cr^{3+} formés

Dans des **béchers** de 100 ml **mettre** 0 - 5 - 10 - 15 - 20 et 30 ml de solution de glucose à 1g/l C. (1,375 g/500 ml de glucose monohydraté RP), amener presque à sec sur plaque chauffante de 120°C puis **complètement** à sec à l'**étuve** à 70°C. Ajouter alors par **bécher** 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ et 20 ml de H_2SO_4 RP. **Laisser** à l'**étuve** à 70°C pendant 2 heures puis transvaser en fiole jaugée de 200 ml. **Ajuster** à volume avec de l'eau distillée. Centrifuger d'autre part une aliquote des échantillons attaqués à 3000 t/mm pendant 1/4 d'heure en tubes propres et **secs**. **Colorimétrie** au Jean et Constant en cuve de 2 cm par rapport à de l'eau distillée (vis d'**étalement** au maximum) les témoins et les **surageants** de centrifugation. ($\lambda = 6000 \text{ \AA}$)

DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DANS DES SOIS

1- Principe

La méthode utilisée est celle de la digestion selon "Kjeldalh" des échantillons de sol suivie d'une détermination colorimétrique de l'ion ammonium formé. La minéralisation selon la méthode "Kjeldalh" consiste à une attaque de la matière organique par l'acide sulfurique bouillant en présence de sels et de catalyseurs qui ont pour effet d'augmenter la température d'ébullition de l'acide sulfurique et ainsi la vitesse d'oxydation de la matière organique. Cette attaque ne donne pas de résultats satisfaisants pour les composés contenant des liaisons du type N = N ou N = O mais ces composés sont en faible quantité dans les sols et les résultats obtenus sont satisfaisants.

2- Matériels

- Matras Kjeldalh de 50 ml 24
- Rampe à minéralisation à chauffage électrique régularisation par simmerstat
- Ensemble chaîne colorimétrique Electre-Synthèse avec manifold de dosage de l'ammonium (cf Annexe I-2 ou I-3)

3- Produits :

- Acide sulfurique chim.pur d = 1,83
 - Catalyseur de Dumazert et Marcellot
- Produits pour dosage colorimétrique de NH_4^+ - voir annexe

4- Mode opératoire

Peser dans un matras Kjeldalh de 50 ml 1 g de sol tamisé et broyé à environ 100 microns. Ajouter environ 2 ml d'eau distillée à la pissette et laisser reposer 1/2 heure. Ajouter 5 ml de H_2SO_4 d = 1,83 puis une pincée soit environ 200 mg de catalyseur de Dumazert, couvrir le matras par un pantin et le porter sur la rampe chauffante puis attaquer (Simmerstat sur 8 ou 10) jusqu'à décoloration du digestat : en suite laisser à l'ébullition douce (Simmerstat sur 6 environ) pendant 2 ou 3 heures.

Après refroidissement, transvaser quantitativement et avec précaution à l'aide d'un entonnoir le digestat dans des fioles jaugées de 50 ml. Rincer le matras avec de l'eau distillée et après refroidissement ajuster la fiole à volume avec de l'eau distillée.

laisser décanter le résidu siliceux puis transvaser alors une aliquote dans des flacons de conservation en vue de l'analyse.

Mariante: Après attaque, il est possible d'éviter le transvasement en fiole jaugée de 50 ml en utilisant des matras de 50 ml préalablement jaugés à 75 ml. Il suffit alors d'ajuster à volume les matras avec de l'eau distillée, en évitant une trop grande surchauffe, et en laissant refroidir avant l'ajustement final.

5- Gamme étalon et calculs

Le dosage colorimétrique est effectué par rapport à une gamme étalon pré parée de $\text{N}(\text{NH}_4)$ à 1000 ppm N (2,3572 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ séché au minimum 2 heures à l'étuve à 70°C pour 500 ml de solution) à partir de cette solution préparer une solution fille à 100 ppm de N.

Dans des fioles jaugées de 200 ml faire alors les prélèvements suivants :

N° Témoin	0	1	2	3	4	5	6
Qt N $\frac{100}{\text{ml}}$ ppm/fiole	cl	5	10	15	20	30	40
ppm N dans la fiole	0	2,5	5	7,5	10	15	20
% N Sol (attaque standard)	0	0,125	0,25	0,375	0,500	0,750	1,00

* Ajouter à chaque fiole témoin 20 ml de H₂ SO₄ chim. pur puis ajuster à volume, avec de l'eau distillée après refroidissement. Conserver en flacon en verre, bouche, au réfrigérateur.

Variante : Dans le cas d'ajustement direct en matras de 75 ml, la gamme étalon est faite de la même façon que précédemment mais la quantité de H₂ SO₄ ajoutée par fiole est de 13,3 ml au lieu de 20 ml. Les teneurs en azote du sol (N ‰ du sol) dans ce cas sont les suivantes selon les témoins.

N° Témoin	1	2	3	4	5	6	7
% N/sol 1g \rightarrow 75ml	0	0,188	0,375	0,563	0,750	1,125	1,500

. Pour le dosage colorimétrique de l'ion ammonium, utiliser le manifold présenté à l'annexe I-2 ou I-3.

ANALYSE DE L'EAU
ET
EXTRAITS AQUEUX DE SOLS

P R E S E N T A T I O N

Le dosage des **sels solubles dans les extraits aqueux du sol** revient, après extraction de ces sels par agitation d'une certaine quantité de sol avec de l'eau distillée, à une analyse des Echantillons d'eau.

Le rapport eau/sol utilise peut être varié. Les résultats obtenus (ramenés **dans tous les cas à 100g de sol**) varient légèrement **selon la valeur** de ce rapport (les quantités d'éléments adsorbés **qui peuvent être extraits** lors de l'agitation augmentant avec la valeur de ce rapport). L'extrait **dont** les résultats sont les plus scientifiquement vrais sont ceux **obtenus** sur pâte saturée mais cet extrait est relativement délicat à obtenir et on lui préfère généralement les extraits obtenus à l'aide d'un rapport sol/solution de 1/5 ou 1/10.

Préparation d'un extrait aqueux du sol 1/5 ou 1/10

Dans un erlen de 300 ml environ, peser 20 g de sol tamisé à 2mm soigneusement échantillonné (40g dans le cas d'un extrait 1/5). Ajouter à l'éprouvette 200 ml d'eau distillée bouillie refroidie et agiter en tournant de **temps en temps pendant** 3 heures environ. Laisser décanter puis filtrer au filtre sec et lent en recueillant en récipient propre et suc. Dans le cas où l'on a affaire à des échantillons sales, cette décantation est rapide, si non elle est très lente et incomplète par **suite** de la mise **en suspension** de particules d'argiles dispersées. Si la **seule** détermination à effectuer **est celle de la** conductivité, il est possible de la faire sur un échantillon trouble sans **que** l'erreur introduite par ce biais ait des conséquences sur l'interprétation, surtout agronomique, **que l'on** peut faire des résultats. Dans le cas où l'on désire obtenir quand même un extrait clarifié il est possible de prélever une aliquote du filtrat et de le centrifuger à 3000 t/mn en présence **de bâtonnets de** cellulose qui emprisonnent les particules d'argile **en suspension**. Il est possible aussi de filtrer sous vide sur buchner recouvert d'une couche de quartz lavé dont les particules **sont de** taille inférieure à 100 microns environ.

DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS D'EAU OU DE SOLS

La conductivité d'une solution est par définition la conductivité d'une colonne de solution comprise entre 2 électrodes métalliques de 1 cm² de surface et séparées par une distance de 1 cm. La mesure est basée sur le principe de Wheatstone soit par utilisation d'un appareil de zéro soit par mesure directe.

1.1. Matériel et produits

Conductimètre Radiometer GM 4249 ou Methrom E-510

Solution étalon de KCl N/10 préparée par pesée de 7,456 g/l de sel préalablement séché à 80° C à l'étuve pendant 2 heures (préparer 500 ml de cette solution) utiliser pour ajuster à volume la fiole jaugée de l'eau distillée bouillie refroidie.

La conductivité de cet étalon suivant la température est :

Température °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
κ / μmhos/cm	10410	10670	10670	10930	11190	11430	11700	11960	12220	12730	12970
Résistivité Ω/cm	95.98	93.67	91.46	89.36	87.44	85.43	83.59	81.89	80.14	78.52	77.05

1.2- Méthode

La conductivité dépend largement de la température qui devra donc être mesurée exactement. La conductivité des échantillons d'eau peut être donnée par convention à 20° (norme française) ou 25° C (norme USA, utilisée à Gambey,) une table permet la correction des valeurs lues à une température différente.

Enfin la conductivité est, aux fortes concentrations, une fonction non linéaire de la concentration saline du milieu, on devra donc, dans la mesure du possible, utiliser des étalons dans la conductivité est proche de celle des échantillons à analyser. Exemple : conductivité de solution de KCl =

[KCl] N/x	1000	500	250	100	50	25	20	15	10	5	2,5
κ - 20° C micro mhos/cm	134	299	513	1290	2510	4807	5988	7812	11700	22070	41560

1.2.1.1. Mesure ou vérification de la constante de cellule

Elle se fait à partir d'une solution de KCl N/50 (1,481 g/l) dont la conductivité est la suivante

Température °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
μMhos/cm	2242	2292	2347	2398	2451	2509	2551	2604	2659	2710	2769
Résistivité Ω/cm	446	436	426	417	408	400	392	384	376	369	363

Mesurer sur le conductimètre la résistance d'une solution de KCl N/50 soit R_I = valeur lue de la résistance si θ est la température de mesure

$K = \frac{\text{Résistivité KCl N 50 à } \theta}{R_I}$ <p style="margin-left: 20px;">↓ constante de cellule</p>	<p>Cette constante devra être vérifiée à chaque début de manipulation.</p>
--	--

1.2.1.2. Mesure proprement dite

Tremper la cellule de mesure dans la solution à mesurer après l'avoir rincée avec cette solution, agiter la cellule dans le liquide de façon à homogénéiser la solution et à décoller éventuellement les bulles d'air collées aux plaques, mesurer la résistance et la température du liquide.

$\text{Conductivité } \mu\text{Mhos/cm} = K \frac{R_t \times 10^6}{R (\Omega)}$

Si la conductivité mesurée dépasse 5000 micromhos/cm diluer en conséquence l'échantillon et mesurer à nouveau.

Remarque: Mode d'emploi des conductimètres utilisés

Se référer à la notice d'utilisation de l'appareil.

Si l'on utilise le conductimètre METHROM, il est possible d'introduire directement à l'aide d'un potentiomètre spécial un terme correctif lié à la constante des cellules et un autre lié à la température, ce qui permet la lecture directe en conductivité à 20°C du résultat.

Si l'on utilise le conductimètre RADIOMETER la lecture est effectuée en résistance et les calculs manuels doivent être effectués. La réponse de l'appareil en fonction de la salinité a été étudiée et il a été montré que si la conductivité était supérieure à 20.000 micromhos/cm il était préférable de diluer l'échantillon avec de l'eau distillée pour se retrouver dans une zone de conductivité comprise entre 1000 et 5000 micromhos/cm.

Tablas de correction : température • conductivité

• Facteurs de correction f_t permettant de ramener la conductivité calculée à 25°C.

Température °C 1/10	18	19	20	21	22	23	24	25	26
0	1.163	1.136	1.112	1.087	1.064	1.043	1.020	1.000	0.979
2	1.157	1.131	1.107	1.082	1.060	1.038	1.016	0.9963	0.975
4	1.152	1.127	1.102	1.078	1.055	1.034	1.012	0.992	0.971
6	1.147	1.122	1.097	1.073	1.051	1.029	1.008	0.988	0.967
8	1.142	1.117	1.092	1.068	1.047	1.025	1.004	0.983	0.964

Température °C 1/10 °C	27	28	29	30	31	32
0	0.960	0.943	0.925	0.907	0.890	0.873
2	0.956	0.940	0.921	0.904	0.887	0.870
4	0.953	0.936	0.918	0.901	0.884	0.867
6	0.950	0.932	0.914	0.897	0.880	0.864
8	0.947	0.929	0.911	0.894	0.877	0.861

- me. -

- Facteur correction f_t' permettant de ramener la conductivité calculée à 20°C (pour mémoire) - (Norme Française)

Température °C 1/10 °C	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	25°	25°
0	1.070	1.046	1.023	1.000	0.979	0.958	0.938	0.919	0.902
2	1.067	1.043	1.019	0.996	0.975	0.954	0.934	0.916	0.897
4	1.061	1.037	1.014	0.992	0.970	0.950	0.931	0.912	0.893
6	1.056	1.033	1.010	0.988	0.967	0.946	0.926	0.908	0.889
8	1.050	1.027	1.004	0.983	0.962	0.941	0.923	0.905	0.885

Les cations intéressants agronomiquement dans un bilan ionique sont Ca^{++} , Mg^{++} qui sont déterminés par absorption atomique, ainsi que Na^+ et K^+ qui sont dosés par émission de flamme. Les interférences sont minimisées ou supprimées par l'adoption de matrices de dosage adéquates, la dilution des échantillons au moment du dosage est fonction de la conductivité/

1- Dosage de Ca^{++} et Mg^{++} - K^+

1.1. Réactifs

- Solution masquant de NaCl à 5000 ppm de Na^+ soit à 12,685 g/l NaCl
- Solution standard d'oxyde de Lanthane: Dans un bécher de 1 litre peser 43,86 g de La_2O_3 et ajouter avec précaution (effervescence brutale) et par petites quantités 80 ml de HCl RP, après dilution, transvaser en fioles jaugées de 2 litres et ajuster à volume avec de l'eau distillée. Cette solution contient 1,87% de La (5% de $LaCl_3 \cdot 7 H_2O$).

- Gamme étalon: La gamme étalon de base est la gamme complexe concentrée utilisée pour le dosage des bases échangeables dans les sols convenablement dilués: Dans une fiole jaugée de 50 ml prélever 2 ml de solution étalon concentrée (transvaser dans un bécher propre et sec), préalablement réchauffée à la température ambiante. Ajouter 5 ml de solution standard de Lanthane et 5 ml de solution masquant, ajuster à volume avec de l'eau distillée.

- Les concentrations des étalons dilués ainsi obtenues sont :

Témoin n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Ca^{++} ppm	0	0.5	1	2	3	4	6	8	10
Mg^{++} ppm	0	0.2	0.5	1	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
K^+ ppm	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.2	1.6	2.0

1.2. Dosage par spectrométrie

La dilution effectuée dépend de la conductivité, la concentration en Lanthane et en solution masquante de sodium est ajoutée à celle des témoins. Le tableau suivant donne les prises d'essais à effectuer selon les conductivités. Dans le cas particulier de l'analyse des échantillons d'eau du Maestrichtien et du Lutétien à Bambey les prises d'essais sont de 10/25 pour le Maestrichtien et de 2/50 pour le Lutétien.

Conductivité $\mu mhos/cm$	< 100	250	500	1000	5000	10000	> 10000
Fiole utilisée capacité en ml	25	2.5	50	50	50	50	100
Prélèv. échant. ml	20	10	10	5	2	1	1
Lanthane	2.5	2.5	5	5	5	5	10
NaCl	QSP 25	2.5	5	5	5	5	10

Il est aussi possible de doser K^+ dans les extraits ainsi préparés, mais, généralement, la teneur en potassium des eaux étant faible la dilution adoptée sera de 20/25 ml afin d'obtenir un résultat plus précis.

Variante

Le potassium, le calcium et le magnésium peuvent aussi être dosés à l'aide de la gamme étalon complexe plante convenablement diluée.

Dans des fioles jaugées de 50 ml prélever 5 ml de solution étalon complexe plante, ajouter 5 ml de solution de Lanthane standard et 5 ml de solution de NaCl. Les concentrations obtenues sont alors :

Témoin N°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
K^+	0	0.4	1	5	10	15	20	30	40
Ca^{++}	0	0.2	0.5	1	2	4	6	8	10
Mg^{++}	0	0.4	1	1.5	2	2.5	3	4	5

Les prises d'essai des échantillons pour dosage seront les suivantes :

Conductivité (μ mhos/cm)	< 250	500	2500	5000	10000	> 10000
Fiole utilisée; capacité en ml,	25	25	50	50	50	50
Prises d'essai	15	10	10	5	2	1
Lanthane	2.5	2.5	5	5	5	5
Solution HCl 2%	2.5	2.5	5	5	5	5
Masquant ml	2.5	2.5	5	5	5	5

2. Dosage de Na

Il représente dans la majorité des cas le cation dominant. Il est dosé par émission de flamme en présence d'une gamme relativement concentrée en sodium afin d'éviter une dilution de l'échantillon. Du fait même de son émission intense, le sodium est sujet à peu d'interférence lors du dosage par émission de flamme. Le calcium à forte concentration peut avoir un effet dépressif ainsi que l'acidité du milieu, l'addition d'aluminium en permet la correction. Le Lanthane et d'autres terres rares peuvent provoquer une interférence spectrale au dosage du sodium.

2.1. Réactifs et gamme étalon

Solution masquant d'Aluminium environ 1000 ppm Al préparée à partir d'une solution de $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ à 8,95 g/l.

Gamme étalon : Dans des fioles jaugées de 500 ml prélever les quantités suivantes de solution étalon de Na^+ à 1000 ppm, ajouter par fiole 50 ml de solution de Al à 1000 ppm et ajuster à volume avec de l'eau distillée.

DOSAGE DES ANIONS DANS L'EAU

1- Dosage des Carbonates et des Bicarbonates

Les teneurs en Carbonate et Bicarbonate des échantillons d'eau est étroitement liée au pH de l'échantillon. Les Carbonates ne peuvent exister en deçà d'un pH de 8,2 environ et les bicarbonates sont dissociés en deçà d'un pH de 4,5 environ. La teneur de l'eau en ces anions est susceptible d'évoluer fortement dans le temps et n'a pas une grande signification agronomique, la détermination permet de vérifier la validité des résultats des autres termes de l'analyse; Les échantillons devront être analysés dans un temps très court suivant leur arrivée au laboratoire et les prélèvements devront, de préférence, remplir totalement les bouteilles utilisées.

1.1- Réactifs : H₂ SO₄ titrisol N/10 ou N/50

1.2- Mode opératoire

Le dosage est effectué par potentiométrie automatique à l'aide du combiteur Methom 3 D (se reporter au mode d'emploi de cet appareil, annexe III) utilisé en enregistrement de courbe de titration.

Dans un béccher propre et sec de 100 ml (forme haute si possible) prélever à la pipette 50 ml exactement d'échantillon à analyser, noter le pH de départ et titrer par H₂ SO₄ N/50 si la conductivité est inférieure à 250 micromhos/cm ou si le taux de bicarbonates est inférieur à 4 mg/l, si non titrer par H₂ SO₄ N/10 ou prendre une prise d'essai inférieure (utiliser de l'eau bouillie refroidie pour diluer l'échantillon si la pointe d'électrode ne trempe pas suffisamment dans le liquide).

1.3- Calculs

- Dépouiller la courbe de titration et repérer les points d'inflexion correspondants à la neutralisation de chacun des deux anions concernés.

Si V = volume de la prise d'essai en ml

N = normalité de l'acide utilisé

V₁ = volume versé pour neutraliser les carbonates

V₂ = volume versé pour neutraliser les bicarbonates

$\text{mg/l CO}_3^{--} = \frac{V_1 \times N \times 1000}{V} = X_1 \text{ et mg/l CO}_3 = 30 \times X_1$
$\text{mg/l CO}_3\text{H}^- = \frac{V_2 \times N \times 1000}{V} = X_2 \text{ et mg/l CO}_3\text{H}^- = 61 \times X_2$

Remarque: La titration doit être poursuivie jusqu'à pH 3,5 environ.

réglages : Gamme de mesure : 0 -----> 14 pH

V papier = 10 mm/mn

V burette = minimum.

La dosage peut aussi être effectué manuellement en présence de phénolphtaléine en solution alcoolique à 0,5% pour CO₃⁻⁻ et de méthylorange à 0,5% pour CO₃H⁻

virages : phénolphtaléine : Roseviolacé -----> incolore

 méthylorange : jaune> jaune orange.

2- Dosage des chlorures

2.1. Dosage potentiométrique au combititreur Methrom 3D

Réactifs :

Ag NO₃ N/10 ou N/100 étalon - obtenu apr dilution de 1 litre d'eau distillée de 17,3 g/l de Ag NO₃ ou de préférence à partir de solution titrisol de Ag NO₃.

La solution étalon préparée est à tester par titration de 5 ml de NaCl à 77,700 g/l de NaCl RP dans le cas de N/10 ou de 5 ml de cette solution diluée 10 fois dans le cas de Ag NO₃ N/100. Le titre exact du nitrate d'argent sera ainsi calculé.

Dosage proprement dit

Utiliser l'électrode EA 246. Attention le Liquide de remplissage de cette électrode EA 246 est K NO₃ saturé.

Utiliser le combititreur Methrom 3D^{en} enregistreur de courbes de titration, les réglages Quant les suivants :

	Gamme d'utilisation	Vitesse mm/mn	Durée dosage mn	C.V % sur 6 répét.	Div de départ pH mètre	Ecart absolu ml	Courbe
Dosage lent mais très précis	+140mv	2mm/n	15 à 20	< 1 %	12	0,05	Symétrique
Dosage + rapide un peu - précis	±700mv	10mm/n	4 à 5mn	< 1 %	12 (Div pH)	0,05	Assymétrique

- Lecture au point d'inflexion
- Calculs

Si V₁ = Qt Ag NO₃ versée pour témoin (5 ml) de normalité N me/l de Cl⁻
 V₂ = " " " " échantillon
 V₀ = volume d'échantillon en ml

$$\text{Cl}^- \text{ (mg/l)} = V_2 \times \frac{5N}{V_1} \times V_0$$

2.2. Dosage manuel avec indicateur au chromate de potassium

Réactifs

- indicateur : chromate de potassium à 10%
- autres réactifs: voir technique potentiométrique
- Mode opératoire

Dans un erlen de 100 ml prélever 50 ml d'eau à analyser, ajouter 2 à 3 gouttes de H NO₃ RP et une pincée de CaCO₃ RP puis 3 gouttes de chromate à 10% titrer au nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rouge due à la formation de chromate d'argent.

Si v = volume de Ag NO₃ de titre N versé
 on a : me/l de Cl⁻ = $\frac{N \times V \times 1000}{50}$ soit

$$\text{me/l de Cl}^- = N \times V \times 20 \text{ et mg/l Cl}^- = N \times V \times 710$$

2.3. Dosage par colorimétrie automatique au Thyocianato mercurique

(Cf Annexe I-7)

3 - Dosage des nitrates et réalisation d'un extrait sec

La réalisation d'un extrait sec, très simple dans son principe est; en réalité, soumise à de nombreux aléas dus à la température de mise à sec choisie. L'extrait le plus utilisé est l'extrait à 105°C tandis que celui qui se rapprocherait le plus de la réalité (exempt d'eau de constitution) est celui à 180°C. La détermination du résidu sec à 105°C permet de coupler cette analyse avec le dosage des nitrates par colorimétrie à l'acide phénoldisulfonique.

3.1. Colorimétrie manuelle des nitrates à l'acide phénoldisulfonique

Réactifs

- Solution d'urée acétique: urée 1g + CH₃COOH RP 20 ml + H₂O QSP 1;
- réactif sulfophénique: phénol 3g + 20 ml H₂SO₄ RP, mélanger peu à peu en agitant et en refroidissant pour éviter l'élévation de température. Préparer 24 heures avant usage, ne pas conserver.
- NH₄OH RP
- Solution étalon de N (NO₃⁻) à 1 g/l N (7,214 g/l KNO₃ RP séché à 60°C).

Mode opératoire

Dans une capsule en verre prélever 20 ml d'échantillon à analyser et évaporer jusqu'à 10 ml environ, traiter parallèlement 20 ml de solution N(NO₃⁻) à 0-1-3-5 et 10 ppm de N préparées par dilution de la solution mère à 1000 ppm. Ajouter par capsule 5 ml de solution d'urée acétique et aller à sec à 105°C à l'étuve (peser pour déterminer le résidu sec).

Ajouter au résidu 1 ml de réactif sulfophénique en mouillant bien les parois de la capsule et attendre 10 minutes environ pour ajouter 10 ml d'eau distillée puis 4 ml de NH₄OH RP, transvaser en fiole jaugée de 100 ml et ajuster avec de l'eau distillée en lavant la capsule. Colorimétrer au spectrophotomètre Joan et Constant à 4100 Å en cuve de 1 cm de trajet optique.

3.2. Dosage par colorimétrie automatique au réactif de Griess

(Cf Annexe I- 11)

4 - Dosage des Sulfates

4.1. Dosage turbidimétrique manuel

Cette détermination est sensible et précise mais doit être réalisée avec beaucoup de soins. Il est en particulier indispensable de disposer d'extraits parfaitement clairs et limpides et de respecter scrupuleusement le minutage proposé lors du dosage.

4.1. Réactifs

Solution de BaCl₂ à 10% contenant 0,5% de Tween 20. Le Tween est ajouté juste avant d'ajuster la fiole de façon à éviter la formation de mousses trop abondantes. Il peut être remplacé par de la gomme arabique à 2% en concentration finale ou de la gélatine à 0,5% dissoute à chaud.

HCl, NH₂OH, à 1% en milieu aqueux.

Solution étalon de S à 1000 ppm de S préparée à partir de K₂ SO₄ RP séché 2 heures à l'étuve 80°C (5,446 g/l).

4.2- Mode opératoire

Dans des fioles jaugées de 25 ml prélever x ml d'échantillon à analyser (x varie avec la conductivité) et 0-1-2-3-4 et 5 ml d'une solution de S à 40 ppm de S préparée par dilution de la solution mère (10 ml de S à 1000 /250 ml de solution). Ajouter de l'eau distillée jusqu'à un volume de 20 ml environ et 1 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, agiter légèrement et placer les fioles à proximité du spectrophotomètre Jean et Constant.

Mettre en route le Spectrophotomètre, régler le zéro électrique et le zéro optique à travers l'eau distillée en cuve de 2 cm de trajet optique, régler la vis d'étalement au minimum,

Préparer, sur agitateur magnétique tournant, dans 1 bécher de 150 ml, 100 ml de solution de BaCl₂ à laquelle on ajoute 1 ml de solution de S à 1000 ppm (le précipité de Ba SO₄ formé jouera le rôle d'initiateur de précipitation).

Ajouter alors de 3 minutes on 3 minutes exactement en utilisant un chronomètre de précision 2 ml de solution de BaCl₂. Compléter à volume avec de l'eau distillée, agiter 2 à 3 fois énergiquement puis colorimétriser au bout de 6 minutes exactement à 4200 Å. Il est nécessaire pour cette partie de disposer de 2 opérateurs travaillant en équipe, le premier ajoutant le BaCl₂ et ajustant les fioles tout en donnant le "top" de dosage au second qui fait les lectures au Jean et Constant.

Tableau des prises d'essais x = f (teneurs espérées en SO₄⁻⁻⁻)

Teneurs espérées en SO ₄ ⁻⁻⁻ me/l	< 0.5	1.0	< 2.0	2.5	5	10	< 20
P.E. en ml	20	10	5	3	2	1	0.5

- Calculs

La gamme étalon (D.O.J. et C. = f (quantité de S en µg/fiole de dosage) est tracée (points étalons 0 - 40 - 80 - 120 - 160 et 200 µg de S/fiole).

Si N correspond au nombre de µg de S/fiole pour un échantillon dont la prise d'essais a été x ml on a :

$$\begin{array}{l} \text{mg/ SO}_4^- = N \times \frac{2}{x} = \text{xl} \\ \text{me/l SO}_4^- = \frac{\text{Xl}}{46} \end{array}$$

- Cas des échantillons présentant un trouble

Les échantillons d'extrait salin de sol qui n'ont pas été clarifiés par les techniques décrites précédemment présentent parfois un trouble. Nous avons remarqué qu'il est possible de les clarifier par addition d'oxyde de Lanthane en milieu chlorhydrique sans que ce traitement gêne la détermination turbidimétrique des sulfates. Dans ce cas il sera bien sûr indispensable de traiter toute la série d'échantillons ainsi que les étalons correspondants de la même façon. Le mode opératoire recommandé est le suivant :

• Dans des fioles jaugées de 50 ml prélever x ml d'échantillons à analyser ou 0-2-4-6-8 et 10 ml de solution étalon de S à 40 ppm. Ajouter 2,5 ml de solution standard d'oxyde de Lanthano, ajuster à volume avec de l'eau distillée et laisser flocculer, filtrer sur filtre rapide sec en recueillant en récipient propre et sec et en rejetant les premiers ml de filtrat qui serviront à laver le filtre. Prélever alors en fiole jaugée de 25 ml 20 ml du filtrat précédent et traiter alors comme des échantillons clarifiés (ajout de NH_2OH et dosage ppdt). Pour 13 gamme étalon se référer à 0-80-160-240-320 et 400 μg de S par fiole de 50 ml.

4.2- Dosage par néphélogétrie automatique

Ce dosage a l'inconvénient d'être relativement peu sensible et devra donc n'être fait que sur des échantillons riches en sulfates (Cf Annexe I-11).

A N A L Y S E
D E S
P L A N T E S

MINERALISATION PAR VOIE SECHE - METHODE DU C.I.I.

1- Principe

Le Comité Inter-Instituts qui groupe divers organismes a mis au point une méthode de minéralisation des plantes par voie sèche suivie de volatilisation de la silice par l'acide fluorydrique qui permet le dosage des éléments majeurs et de certains oligo-éléments. Cette méthode appliquée en comparaison avec d'autres techniques sur des échantillons tests de végétaux divers a permis la création d'échantillons de références.

2- Matériel spécial

- . Pour à moufle avec possibilités de régulation et moufle en silice
- Capsules en platine de 30 ml environ.

3- Réactifs

- Solution d'oxyde de Lanthane: 43,86g de La_2O_3 + 80 ml de HCl RP pour 2 litres de solution. Cette solution contient 1,87% de La
- Acide chlorhydrique p.a. 12 N
- Acide chlorhydrique p.a. 6 N (diluer de moitié l'acide du commerce)
- Acide chlorhydrique à 2% (20 ml de HCl RP/litre)
- Acide fluorydrique p.a. 40%

4- Mode opératoire

4.1. Minéralisation proprement dite

Dans des capsules en silice de 30 ml à bec verseur peser exactement 1g de poudre végétale préalablement séchée une nuit à l'étuve à 80°C. Porter au four à moufle puis incinérer en montant progressivement la température d'abord 2 heures à 200° puis 1 heure à 300°C puis 2 heures environ à 450°C-500°C en ne dépassant pas cette température finale pour éviter la volatilisation de certains oxydes. Les cendres parfaitement minéralisées doivent être blanches ou gris très clair.

Humidifier les cendres avec quelques ml d'eau distillée puis ajouter avec précaution 1 ml de HCl au 1/2 triturer le résidu à l'aide d'un guide de filtration. Filtrer sur filtre humide sans cendre rapide Ø 90 mm en recueillant en fiole jaugée de 50 ml. Lever la capsule sur filtre par de l'eau distillée tiède jusqu'à obtenir un volume d'environ 25 ml dans la fiole.

Récupérer alors le filtre et le placer dans la capsule en platine puis incinérer au four à moufle à 600°C jusqu'à disparition du filtre. Reprendre les cendres par 5 ml d'acide fluorydrique et évaporer totalement cet acide sur bain de sable à 150°C environ. Ajouter alors dans les capsules en platine 1 ml de HCl au 1/2 puis filtrer à nouveau sur filtre rapide et humide en recueillant dans la même fiole jaugée que précédemment et en rinçant sur filtre par de l'eau distillée. Ajuster à volume avec de l'eau distillée. Cette solution (A) servira de base pour la détermination des éléments majeurs et des oligo-éléments.

Remarques importantes

Dans le cas où l'analyse porte sur des échantillons pauvres en Silice (grains en général, feuilles de mil, jeunes plantes, tiges et feuilles d'arachide, tige de mil ou de sorgho dont la teneur en SiO_2 est inférieure à 3 ou 4%), le traitement à l'acide fluorhydrique est inutile, il sera possible à ce moment là de reprendre les cendres de première minéralisation par 1ml de HCP RP et d'ajuster à volume par de l'eau distillée.

Dans le cas où la détermination des cendres totales est demandée, tarer la capsule de minéralisation en silice (P0) et peser la capsule contenant les cendres après minéralisation (P1) on a : % cendres totales = $(P1-P0)100$.

Dans le cas où la détermination de la silice est demandée, tarer les capsules en platine (P3) et peser cette même capsule après incinération du filtre (P4) on a : % SiO_2 = $(P4-P3) 100$.

4.2- Dosage des éléments

4.2.1 - Dosage de P : L'ion PO_4^{---} est dosé par colorimétrie automatique au réactif de Misson (complexe jaune phosphovenadomolybdique) dont le manifold de dosage est décrit en annexe (I-8)

La gamme utilisée est la suivante : Dans des fioles jaugées de 200 ml mettre les quantités définies dans le tableau suivant.

Témoins n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
ml Solution P à 1000 ppm	0	2	4	8	12	16	20	24	28	32
Teneur en P ppm	0	10	20	40	60	80	100	120	140	160
% P plante	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80

Ajouter 4 ml de HCl RP et compléter à volume avec de l'eau distillée.

4.22 - Dosage de K - Ca - Mg

Dans des fioles jaugées de 50 ml prélever 2 ml de solution (A) dans le cas général et 5 ml. dans le cas des grains, ajouter à l'aide d'une pipette automatique 5 ml de solution standard de Lanthane et ajuster à volume avec HCl à 2%.

Doser K, Ca, Mg par émission de flamme (K) et par absorption automatique (Ca-Ng) en se référant à une gamme étalon préparée par dilution de 10 fois d'une gamme étalon concentrée par HCl à 2% en présence de 10% du volume de la fiole de solution standard de Lanthane (utiliser les mêmes réactifs que pour la dilution des échantillons).

Préparation de la gamme étalon concentrée : Dans des fioles jaugées de 200 ml mettre les quantités suivantes.

N° Témoin		T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Quantité de solution étalon mère à 1000 ppm/fiole ml	K	0	0,8	2	10	20	30	40	60	80
	Ca	0	0,4	1	2	4	8	12	16	20
	Mg	0	1	2	3	4	5	6	8	10
Concentration obtenue en ppm	K	0	4	10	50	100	150	200	300	400
	Ca	0	2	5	10	20	40	60	80	100
	Mg	0	5	10	15	20	25	30	40	50

ajouter à chaque fiole 4ml de HCl RP et ajuster à volume avec de l'eau distillée,

Après dilution de 10 fois pour obtenir la solution de travail, les concentrations obtenues sont :

N° Témoin"		T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
ppm élément /fiole	K	0	0,4	1	5	10	15	20	30	40
	Ca	0	0,2	0,5	1	2	4	6	8	10
	Mg	0	0,4	1	1,5	2	2,5	3	4	5
% éléments plante cas général	K	0	0,05	0,125	0,625	1,250	1,875	2,500	3,750	5,000
	Ca	0	0,025	0,063	0,125	0,250	0,500	0,750	1,000	1,250
	Mg	0	0,050	0,125	0,188	0,250	0,313	0,375	0,500	0,625
% éléments plante "grains"	K	0	0,020	0,050	0,250	0,500	0,750	1,000	1,500	2,000
	Ca	0	0,010	0,025	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
	Mg	0	0,020	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,200	0,250

4.2.3. Dosage de Na⁺

Cette détermination est parfois demandée, elle est effectuée par photométrie de flamme sur les mêmes extraits que ceux utilisés pour la détermination de K, Ca, Mg. La gamme est à 10 et est préparée de la façon suivante :

Dans des fioles de 200 ml prélever les quantités suivantes de solution étalon de Na⁺ à 1000 ppm de Na.

Témoin n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Quantité de Na ⁺ à 1000 ppm/fiole en ml	0	2	5	10	20	30	40
ppm Na ⁺ /fiole	0	10	25	50	100	150	200

Ajouter par fiole 4 ml de HCl RP et compléter à volume avec de l'eau distillée.

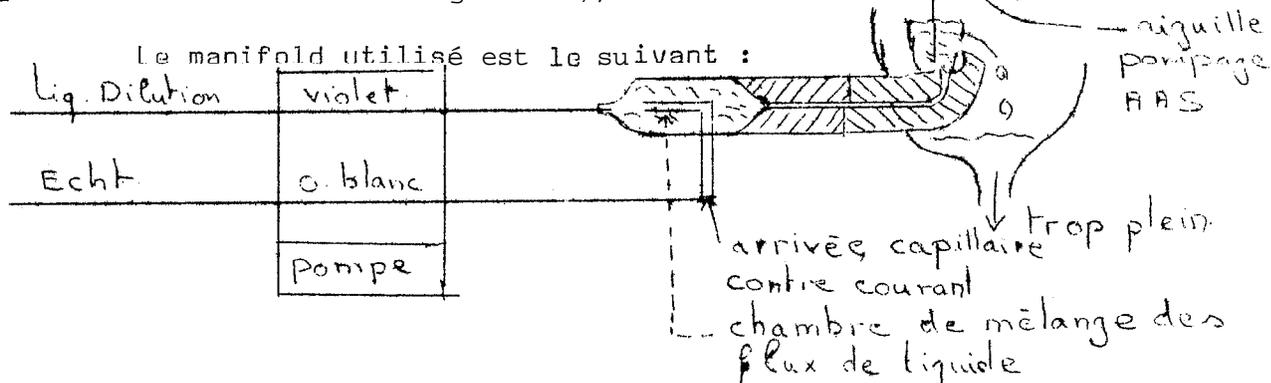
Après dilution de 10 fois à l'aide des réactifs utilisés pour la dilution des échantillons en milieu contenant 10% du volume de la fiole en solution standard de Lanthane, les teneurs des échantillons en Na^+ sont :

Témoign n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
Na^+ N/ppm/fiole	0	1	2	5	10	75	20	
% Na plante	Cas général	0	0.125	0.250;	0.625;	1.250	1.875	2.500
	Grains	0	0.050	0.100	0.250;	0.5003	0.750;	1.000;

Remarque :

Pour tous ces dosages (K, Ca, Mg, Na), il est possible d'utiliser le système de dilution automatique et le passeur d'échantillons "Auto 200" du Spectro AAS P.E.306. Dans ce cas, il faut directement remplir le porto-godets orange avec les témoins concentrés en complétant éventuellement les 10 postes indispensables à l'aide d'eau distillée. Les échantillons (solution A) sont placés dans les autres godets, tous les 20 ou 30 échantillons. On aménage une rangée vide pour pouvoir déplacer la gamme étalon. Le liquide de dilution utilisé est la solution standard de Lanthane diluée 10 fois avec l'eau distillée.

Ne pas oublier qu'à l'instant T le système pompe de l'échantillon N, "intègre" l'échantillon N-1 et inscrit le résultat de l'échantillon N-2. Le temps de pompage est de 60 secondes, celui d'intégration de 10 secondes. Il est possible d'utiliser l'enregistreur "Hitachi" du chromatographe, en sortie de lecture. Dans ce cas (position Recorder 1-3 ou 10 - Damping 2 - jouer sur la sensibilité de l'enregistreur),



4.2.4. Dosage des Oligo-éléments : Fe, Mn, Zn, Cu

Ce dosage est fait directement sur les solutions (A). Il est fait dans tous les cas par absorption atomique, mais il faut signaler que dans le cas du fer, il peut être fait par colorimétrie automatique au TPTZ (Cf. manifold Annexe I-4).

La gamme étalon de dosage est préparée par dilution de 10 fois, d'une gamme étalon concentrée, à l'aide des réactifs utilisés pour la série d'échantillons à analyser.

N° témoin		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Teneur de la solution concentrée en ppm	Fe	5	10	20	30	40	50	60	70	80
	Mn	5	10	20	30	40	50	60	70	80
	Zn	1	2	3	4	5	6	7	8	10
	Cu	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,5	1,8	2,0
ml de solution étalon pour 200 ml de témoin	Fe à 1000 ppm	1	2	4	6	8	10	12	14	16
	Mn à 1000 ppm	1	2	4	6	8	10	12	14	16
	Zn* à 200 ppm	1	2	3	4	5	6	7	8	10
	Cu** à 20 ppm	1	2	4	6	8	12	15	18	20
à chaque fiole obtenue ajouter ml de HCl RI? (milieu HCl à 4%)										
Concentration obtenue niveau utilisation: 5ml sol.étalon mère/50ml avec HCl 4%	Fe	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
	Mn	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
	Zn	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0
	Cu	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,12	0,15	0,18	0,20

* Zn à 200 ppm : en fiole jaugée de 200 ml prélever 40ml de Zn à 1000 ppm

** Cu à 20 ppm : en fiole jaugée de 100 ml prélever 4 ml. de Cu à 1000 ppm

Toutes les solutions mère étalon sont préparées à partir de solution titrisol Merck 1000 ppm.

standards Les concentrations en oligo-éléments dans la plante dans les conditions de travail sont :

Témoin numéro		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ppm Oligo éléments dans la plante	Fe	25	50	100	150	200	250	300	350	400
	Mn	25	50	100	150	200	250	300	350	400
	Zn	5	10	15	20	25	30	35	40	50
	Cu	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	7,5	9,0	10,0

MINERALISATION PAR VOIE HUMIDE POUR DOSAGE DE P, K, Ca, Na, SiO₂

Cette technique peut être utilisée pour doubler, le cas échéant, la méthode du C.I.I. qui est limitée par la disponibilité du four à moufle. Elle utilise un matériel relativement courant et peut être utilisée pour d'assez grandes séries d'analyses.

1 - Principe

La matière végétale est minéralisée par attaque nitro-perchlorique à chaud, l'excès d'acide est détruit pour éviter les interférences au dosage par absorption atomique et les échantillons repris en milieu chlorhydrique sont dosés selon les techniques déjà décrites.

2 - Réactifs

- Acide nitrique HP (65% en poids)
 - Acide perchlorique HP (60% en poids)
 - Acide chlorhydrique dilué au 1/5 (200 ml de HCl RP/litre)
 - Acide chlorhydrique dilué à 2% (200 ml de HCl RP/litre)
 - Solution de Lanthane (43,86g de La₂O₃ + 80 ml HCl RP)
- pour 2 litres de solution

3 - Mode opératoire

Peser dans des matras de 100 ml 1g exactement de poudre végétale finement broyée préalablement séchée à l'étuve à 80°C. Ajouter 7 ml d'acide nitrique 65% p.a. et 3 ml d'acide perchlorique 60% p.a., couvrir d'un pantin et laisser reposer une nuit. Le lendemain mettre sur les rampes d'attaque électriques et chauffer doucement (Simmerstat 3 ou 4) pendant 1 heure environ, puis augmenter progressivement l'allure de chauffage (simmerstat à 6 ou 8) jusqu'à ce que le liquide d'attaque paraisse incolore, chauffer alors très fortement jusqu'à apparition de fumées perchloriques blanches (1/2 heure environ), la durée totale de la minéralisation est de 3 à 4 heures environ (liquide et résidu d'attaque incolores). Ajouter après refroidissement environ 10 ml d'eau distillée à la pissette, chauffer légèrement le matras puis filtrer sur filtre rapide humide Ø 90 mm, recueillir le filtrat en fiole jaugée de 50 ml, laver le matras sur filtre par de l'eau distillée tiède et ajuster à volume avec de l'eau distillée après refroidissement (solution A).

Dans le cas où la détermination de la silice est demandée, incinérer le filtre à 800°C dans une capsule en silice préalablement tarée, peser après refroidissement et en déduire la teneur en SiO₂ de l'échantillon.

Prendre 20 ml du filtrat précédent dans un bécher de 50 ml et porter sur plaque chauffante à 105°C, évaporer à sec. Prendre le résidu du bécher par 5 ml de HCl dilué 1/5, chauffer éventuellement légèrement pour aider à la dissolution du résidu et transvaser en fiole jaugée de 50 ml en lavant le bécher avec de l'eau distillée, ajuster à volume avec de l'eau distillée (Solution B).

Sur cet extrait doser P par colorimétrie automatique au phosphomolybdate d'ammonium avec réduction à l'acide ascorbique à chaud du complexe formé, avec le tube de pompage Echantillon orange en utilisant la gamme étalon déjà décrite pour le dosage de P total plante en se limitant à T6 (Cf. Annexe I-6).

Témoïn numéro	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
% P dans la plant	0	0.125;	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25
P ppm Firole (rappel):	0	10	20	40	60	80	100

Prélever en firole jaugée de 20 ml 2 ml de solution El (5 ml dans le cas des grains) et ajouter à la pipette automatique 2 ml de solution standard de Lanthane, compléter à volume avec HCl à 2%.

Doser K et Na par émission de flamme et Ca et Mg par absorption atomique en utilisant la gamme étalon décrite dans la méthode de minéralisation par voie sèche. La dilution finale atteinte étant idontique les teneurs de la plante en éléments majeurs correspondant aux témoins sont les mêmes que pour la minéralisation par voie sèche.

MINERALISATION SULFO-PERCHLORIQUE POUR DOSAGE DU PHOSPHORE

et

Cette technique de minéralisation par voie humide est très rapide/bien adaptée à la grande série quand la demande d'analyse porte sur le Phosphore exclusivement. Elle peut avantageusement être couplée avec la technique d'extraction à HCl dilué dans le cas où P, K, Ca, Mg, Na sont demandés.

1- Mode opératoire

Dans des matras de 30 ou 50 ml peser 100 mg exactement de poudre végétale préalablement séchée à 80°C. Ajouter 1 ml d'acide perchlorique (60% p.a.) et 2 ml d'acide sulfurique R.P. (d = 1,83). Minéraliser sur les rampes chauffantes électriques adaptées en chauffant d'abord doucement (1 heure à simmerstat 4) puis plus fortement (2 heures environ à simmerstat 8 ou 10). Le résidu et le liquide d'attaque doivent être incolores. Après refroidissement ajouter à la pissette environ 20 ml d'eau distillée et laisser refroidir à nouveau. Puis transvaser en fiole jaugée de 50 ml en rinçant le matras avec de l'eau distillée., Dans le cas où l'on utilise de matras de 30 ml, il est possible de jauger ces matras à 40 ml et d'ajuster directement au trait de jauge dans les matras. Après homogénéisation des liquides doser P par colorimétrie automatique au phosphomolybdate d'ammonium après réduction des complexes par l'acide ascorbique à chaud (Cf annexe I-6) en utilisant le tube de pompage orange pour l'échantillon.

2- Gamme étalon

En cas de transvasement en fiole jaugée de 50 ml, préparer la gamme étalon en fiole jaugée de 250 ml selon le tableau suivant et ajoutant par fiole 10 ml de H₂SO₄ R.F., dans le cas d'un ajustement en matras jaugée à 40 ml, préparer la gamme étalon de la même façon en ajoutant à chaque fiole 12,5 ml de H₂SO₄ R.P. Ajuster à volume avec de l'eau distillée.

Témoin n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
ml P 1000 ppm/fiole	0	0,5	1	2	3	4	5
ppm P dans la fiole	0	2	4	8	12	16	20
% P plt cas "Fiole"	0	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,00
% P plt cas "Matras"	0	0,080	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

. Doser le phosphore par colorimétrie automatique au phosphomolybdate d'ammonium (cf Annexe I-6)

DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS APRES EXTRACTION EN MILIEU ACIDE

1) Principe

Dans le cas où la demande d'analyse comporte seulement la détermination de K, Ca, Mg, Na, il est possible d'extraire ces éléments sans minéralisation préalable des échantillons, à l'aide de HCl très dilué. La comparaison de la technique utilisée avec celle du C.I.I. (échantillons de référence) a montré que les résultats obtenus étaient très proche des valeurs de référence bien que pour le Calcium et Magnésium ils soient légèrement inférieurs

2) Réactifs

- HCl environ 0,1 N - Diluer 120 fois l'acide RP du commerce (8,3ml/litre)
- . Solution standard de Lanthane . 43,86g de La_2O_3 + 80 ml HCl RP + H_2O QSP
2 litres

3) Mode opératoire

Dans de petits pilluliers en plastique ou en verre de 30 ml peser exactement 100 mg de poudre végétale finement broyée et préalablement séchée à l'étuve à 80°C. Ajouter exactement à la pipette 20 ml de HCl 0,1 N puis agiter de temps en temps (tous les 1/4 d'heure environ) ou mettre sur agitateur va et vient pendant 3 heures au minimum. Après agitation, filtrer sur filtre sec en recueillant en récipient propre et sec.

Prendre une aliquote de 2 ml du filtrat (5 ml dans le cas des graines d'arachide) puis les mettre en fiole jaugée de 20 ml, ajouter 2 ml de solution standard de Lanthane et compléter à volume avec HCl 0,1 N.

Doser K, Ca, Mg, Na par absorption atomique et émission de flamme, par rapport à des témoins préparées à partir des gammes étalons concentrées plante déjà décaféinées diluées 10 fois à l'aide de HCl 0,1 N et contenant 10% du volume en solution standard de Lanthane. Les teneurs correspondant à ces étalons dans les plantes extraites par HCl 0,1 N sont données au tableau suivant :

Témoins		T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
% élément plante cas général	K	0	0,08	0,203	1,00	2,00	3,00	4,00	6,00	8,00
	Ca	0	0,4	0,10	0,20	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00
	Mg	0	0,08	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
% élément plante "grains"	K	0	0,032	0,080	0,400	0,800	1,200	1,600	2,400	3,200
	Ca	0	0,016	0,040	0,080	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800
	Mn	0	0,032	0,080	0,120	0,160	0,200	0,240	0,320	0,400

Témoins	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
% Na ⁺ cas général	0	0,20	0,40	1,00	2,00	3,00	4,00
% Na ⁺ "grains"	0	0,080	0,160	0,400	0,800	1,200	1,600

1 - Principe

La méthode utilisée est celle de la digestion selon Kjeldahl des échantillons de plantes suivie d'une détermination colorimétrique de l'ammonium formé. La minéralisation selon la méthode "Kjeldahl" consiste en une attaque de la solution végétale par l'acide sulfurique bouillant en présence de sels et de catalyseurs ayant pour effet d'augmenter la température d'ébullition de l'acide sulfurique et d'augmenter la vitesse d'oxydation de la matière organique. Cette attaque est améliorée pour les composés présentant des liaisons N-O ou N-N par addition d'acide salicylique.

2 - Matériels

- Matras Kjeldahl de 100 ml
- Rampe à minéralisation à chauffage électrique régularisée par simmerstat
- Manifold de dosage de NH_4^+ au dichloroisocyanurate de sodium.

3 - Produits

- Catalyseur de Dumazert de Marcellot
- Réactifs pour dosage colorimétrique de NH_4^+ au dichloroisocyanurate de sodium (voir annexe I-2)
- Solution mère à 1000 ppm N.

Sécher à l'étuve à 70-80°C 5g de sulfate d'ammonium RP, pendant 2 heures. Peser dans une fiole jaugée de 500 ml 2,3572g de sel séché et ajuster à volume avec de l'eau distillée.

4 - Mode opératoire

Dans des matras de 100 ml poser 200 mg de poudre végétale préalablement séchée à l'étuve à 80°C, ajouter 5 ml d'acide sulfurique et une mesurette de catalyseur de Dumazert de Marcellot couvrir le matras par un pantin et le porter sur rampe chauffante puis chauffer légèrement (S à 3 ou 4 environ) puis augmenter le chauffage jusqu'à obtenir un liquide de digestion incolore, laisser enfin à ébullition douce pendant 2h environ, laisser refroidir puis transvaser quantitativement en fiole jaugée de 100 ml ou si l'on dispose de matras jaugés à 125 ml ajuster à volume avec de l'eau distillée.

N°	Témoin	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
ml N	1000ppm/P	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	20
ppm N dans fiole		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	100
Teneur en N	Fiole	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0
plante	Matras	0	0,32	0,63	1,25	1,88	2,50	3,13	3,75	4,38	5,00	7,50

Doser l'ammonium à l'aide du manifold décrit à l'annexe I-2.

Compte tenu de la sensibilité de la méthode de dosage, il est recommandé d'utiliser le tube de pompe E.2 pour les échantillons des teneurs inférieures à 2,5% en N et le tube E.1. pour les autres échantillons, dans le premier cas on se limitera à T6, dans le second on ne mettra pas sur la plaque les témoins T1, T3 et T4.

DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS DANS LES PLANTES PAR ATTAQUE KJELDAHL

1 - Principe

La matière organique est minéralisée par oxydation à l'aide d'acide sulfurique et d'eau oxygénée en présence de sulfate de sodium comme catalyseur. Les éléments majeurs sont dosés sur le minéralisat par colorimétrie automatique (N-P), émission de flamme (K) et absorption atomique (Ca - Mg).

2 - Réactifs

- Acide sulfurique RP 36 N
- Sulfate de Sodium anhydre (Merck 6649)
- eau oxygénée à 30 volumes (préparée par dilution de 277 ml de H₂O₂ à 35% (RDH N°18304) à 1 litre avec de l'eau distillée).
- Solution de base pour constitution des gammes étalons contenant 8% de H₂SO₄ RP et 2,67% de Na₂SO₄.
- Solution standard de Lanthane: 43,86g de La₂O₃ et 80 ml HCl RP pour 2 litres de solution. Cette solution contient 1,87% de La.

3 - Mode opératoire

3.1- Minéralisation

- Peser dans des matras de 50 ml jaugés à 75 ml, 150 mg de poudre végétale préalablement séchée au moins 2 heures à l'étuve à 80°C. Ajouter successivement 3 ml de H₂SO₄ RP, 1g de Na₂SO₄ (pesé à la balance au 1/10g) et 3 ml d'eau oxygénée à 30 volume.

- Couvrir les matras d'un "pantin" et porter sur rampe chauffante à simmerstat 10. Au bout de 2h 1/2 environ l'attaque doit être terminée (liquide d'attaque très clair), il est recommandé d'agiter de temps en temps les matras pour décoller les particules de matière organique pouvant rester sur les parois. Laisser refroidir environ 20 minutes puis ajuster à volume, en rinçant le pantin avec de l'eau distillée, homogénéiser en bouchant le matras avec un bouchon en caoutchouc.

3.2- Dosage de l'azote

- Utiliser le manifold au dichloroisocyanurate de sodium pour dosage de l'azote (cf. annexe I-2) avec le tube de pompage E3. Il sera possible d'utiliser la cuve de 1,5 cm de trajet optique.

- Gamme étalon: Elle est préparée en milieu H₂SO₄ à 4% dans des fioles jaugées de 100 ml et comprend les points suivants :

Témoin N°	0	1	2	3	4	5	6
ml H ₂ SO ₄ RP	4	4	4	4	4	4	4
ml solution étalon à 1000 ppm	0	1	2	4	6	8	10
Teneur en N solution	0	10	20	40	60	80	100
% N plante	0	0.5	1	2	3	4	5

3.3- Dosage du phosphore

- Utiliser le manifold de dosage par réduction du phosphomolybdate d'ammonium par l'acide ascorbique à 80°C (cf. annexe I-6) dans sa version modifiée (B), avec les réglages suivants : cuve 1,5 cm de trajet optique
F B
Expansion 2

- Gamme Qtalon: Elle est préparée en milieu H₂ SO₄ à 4% dans des fioles jaugées de 100ml et comprend les points suivants :

Témoins n°	0	1	2	3	4	5	6
ml H ₂ SO ₄ RP/fiole	4	4	4	4	4	4	4
ml solution P à 100 ppm/fiole	0	1	2	4	6	8	10
Teneur en P ppm	0	1	2	4	6	8	10
% P planta	0	1.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

3.4- Dosage des cations (K - Ca - Mg)

- Gamme Qtalon : préparer un litre de solution mère complexe K-Ca-Mg selon les indications suivantes :

Solution étalon	Sol étalon ppm	ml/fiole 1 litre	obtenue ppm
K 10 000	10 000	10	700
Ca	1 000	50	50
Mg	1 000	25	25

- Préparer aussi 500 ml de solution "de fond" contenant 8% de H₂SO₄ RP et 2,67% de Na₂ SO₄ anhydre RP.

Au moment du dosage préparer une gamme étalon diluée en fiole jaugée de 50 ml et contenant 5 ml de "solution de fond", 5 ml de solution standard de Lanthane et x ml de solution mère K-Ca-Mg. Les concentrations obtenues en fonction de x sont :

N° Témoins	1	2	3	4	5	6	7	8	
Valeur x en ppm	0	0.5	1	2	3	4	6	8	10
ppm solut	0	2	4	6	8	12	16	20	
K % plante	0	0,25	0,50	1,0	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00
Ca ppm solut	0	0,5	1	2	3	4	6	8	10
Ca % plante	0	0,125	0,250	0,500	0,750	1,00	1,500	2,000	2,500
Mg ppm solu.	0	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4	5
Mg % plante	0	0,063	0,125	0,250	0,375	0,500	0,750	1,000	1,250

- Dosage proprement dit

Prélever en fioles jaugées de 25 ml, 5 ml de minéralisat de plante, ajouter à la pipette automatique 2,5 ml de solution standard de Lanthane et compléter à volume à l'eau distillée. Doser K par émission de flamme et Ca-Mg par absorption automatique. Le milieu de dosage étant relativement concentré en sels, il est nécessaire de rincer le capillaire d'aspiration à l'eau distillée entre deux échantillons.

La méthode a été testée sur les échantillons du C.I.I., l'accord avec les résultats de cet organisme est bon, les coefficients de variation des résultats sont de 1% pour N; 2% pour P et 3 à 5% pour K, Ca, Mg.

DOSAGE DU SOUFRE TOTAL DANS LES VEGETAUX

1) Principe

Les échantillons végétaux sont minéralisés par voie sèche avec pré-traitement au nitrate de Magnésium qui facilite la minéralisation et les sulfates formés sont dosés par turbidimétrie manuelle du sulfate de baryum. Il est nécessaire d'effectuer la minéralisation dans des conditions de température parfaitement contrôlées pour éviter les pertes de Soufre par volatilisation.

2) Réactifs

- Nitrate de Magnésium ($(NO_3)_2Mg \cdot 6 H_2O$) à 95%
- HCl R.P.
- HNO_3 R.P. (65% p.a.)
- Chlorhydrate d'hydroxylamine à 2%
- $BaCl_2$ à 10% contenant 0,5% de Tween 20 (ajouter le Tween après avoir ajusté la presque totalité de l'eau distillée de façon à éviter la formation de mousses abondantes).

- Solution étalon de Soufre à 1000 ppm de S préparée par pesée de 5,447g/1 de K_2SO_4 RI? séché à l'étuve à 80°C.

3) Mode opératoire

Dans des capsules en porcelaine de 50 à 60 mm de diamètre peser exactement 300 mg de poudre végétale finement broyée et séchée à 80°C. Ajouter 5 ml de solution de nitrate de Magnésium et III gouttes de HNO_3 RP. Couvrir par un plateau et laisser reposer au minimum 4 heures ou de préférence une nuit. Le mélange prend alors un aspect légèrement pâteux et une teinte marron clair. Porter sur plaque chauffante sans dépasser 180°C pendant 3 heures (utiliser la plaque thermostatée), puis au four à 400-450°C jusqu'à ce que le résidu soit parfaitement blanc (2 à 3 heures au maximum).

Humidifier le résidu qui prend parfois l'aspect d'une croûte, par quelques ml d'eau distillée et reprendre par 4 ml de HCl RP en évitant les projections. Filtrer sur filtre rapide et humide en recueillant en fiole jaugée de 25 ml, laver le résidu sur filtre à l'eau tiède, ajuster à volume avec de l'eau distillée.

Prélever alors en fiole jaugée de 25 ml N ml de filtrat (0, 1, 2, 3, 4 et 5 ml d'une solution étalon de S à 40 μ /cc de S.

Ajouter 2 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'eau distillée jusqu'à un volume voisin de 20 ml.

Mettre en route le spectrophotomètre Jean et constant ($\lambda = 4200 \text{ \AA}$), régler le zéro électrique et le zéro optique à travers l'eau distillée en cuve de 2 cm de trajet optique. Régler la vis d'étalement au minimum.

Préparer sur agitateur magnétique tournant, dans un bécher de 150 ml 100 ml de solution de $BaCl_2$ et ajouter 1 ml de solution étalon de S à 1000 μ /cc

Ajouter alors de 3 minutes en 3 minutes exactement, en utilisant un chronomètre 2 ml de solution de $BaCl_2$ en agitation continue, compléter volume avec de l'eau distillée et agiter 2 à 3 fois énergiquement.

Au bout de 6 minutes (2 échantillons de décalage) exactement colorimétriser à 4200 Å en cuve de 2 cm. Il est nécessaire de disposer de 2 opérateurs travaillant en équipe le premier ajoutant $BaCl_2$ et le second ajustant les fioles tout en donnant le "top" de dosage à celui qui fait les mesures au Jean et Constant.

4) Calculs

Si N = prise d'essai en ml pour le dosage (N= 1, 2, 3,5 ou 10 ml) généralement 2 ml

P = correspondance en γ /Fiole de S pour l'échantillon, lue sur la courbe étalon

oh a :
$$\% \text{ S plante} = \frac{P}{12 \cdot N}$$

DOSAGE DU BORE DANS LES VÉGÉTAUX

Principe

La poudre végétale est minéralisée par incinération à 500°C, le Bore solubilisé en milieu acide acétique et dosé par colorimétrie automatique de complexe Bore-Azométhine H.

2- Réactifs

- Acide acétique à 5% (50 ml. de CH₃COOH RP/litre)
- Solution étalon de B à 1000 ppm de B préparée par pesée de 5,722 g d'acide borique RP séché à l'étuve au moins 2 heures à 80°C dans l'eau distillée. A conserver en flacon plastique au réfrigérateur.

3- Mode opératoire

Dans des capsules en silice ou en platine munies d'un couvercle peser 1 g d'échantillon à analyser préalablement séché à 80°C. Porter au four à moufle à 250°C pendant 2 heures monter progressivement la température jusqu'à 500°C et maintenir 3 heures à cette température qu'il ne faut pas dépasser pour éviter les volatilisations.

Pendant la minéralisation rassembler des petits godets (de préférence en plastique et des petits entonnoirs parfaitement propres et secs. Après minéralisation reprendre le résidu par 3 ou 5 ml au maximum d'acide acétique à 5%; triturer à l'aide d'une baguette puis filtrer sur filtre rapide pro-pre et sec de très petit diamètre, en lavant le tube de réception et l'entonnoir par quelques gouttes du filtra, Boucher hermétiquement les godets (boucher au parafilm) et conserver en vue du dosage par colorimétrie automatique (Cf.annexe I - g) compte tenu des risques d'évaporation avec le temps. doser dans les 2 jours suivant l'extraction,

4- Calculs

Gamme étalon de dosage: à partir de la solution de B à 1000 ppm préparer une solution à 100 ppm par dilution:

Dans une série de fioles de 100 ml reprendre les quantités suivantes :

Témoin numéro	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Qt B 100 ppm/fiole	0	1	2	4	6	8	10
ppm B dans la fiole	0	1	2	4	6	8	10
ppm B <small>3 cc</small>	0	3	6	12	18	24	30
ppm B <small>5 cc</small>	0	5	10	20	30	40	50

DOSAGE DES CHLORURES DANS LES VEGETAUX

1- Principe

Los chlorures sont extraits par agitation de la poudre végétale on milieu nitrique et dosés par colorimétrie automatique au Thyocianata mercurique.

2- Réactifs

- Acide nitrique environ 0,1N: 7,1 ml de HNO₃ RP à 65% par litre de solution.

3- Mode opératoire

peser 500 mg de poudre végétale séchée à 80°C dans un flacon bouche hermétiquement, ajouter 50 ml d'acide nitrique environ 0,1N et environ 100 mg de charbon actif. Agiter une heure environ puis filtrer sur filtre lent sec en recueillant en récipient propre et sec et en rejetant les premiers millilitres du filtrat.

Conserver en vue de la colorimétrie automatique au Thyocianate mercurique (Cf. Annexe I-7).

« Gamme étalon

A partir d'une solution mère de Cl⁻ à 1 g/l (1,6450 g/l NaCl séché à l'étuve à 80°C) préparer les solutions suivantes en fiole jaugée de 100ml, ajouter 0,7 ml de HNO₃ RP/fiole et compléter à volume avec de l'eau distillée.

Témoïn n°	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
Qt Cl ⁻ à 100 ppm/fiole en ml,	0	2	5	10	20	30	40	50
ppm Cl ⁻ dans la fiole	0	25	50	100	200	300	400	500
% Cl ⁻ plante	0	0,25	0,5	1	2	3	4	5

Utiliser dans ce cas les tubes de pompage 0. jaune pour l'échantillon. Si l'on a affaire à des échantillons moins riches en Cl⁻ utiliser le tube de pompage rouge et préparer des points étalons supplémentaires 75/100 et 150 ppm de Cl⁻. Limiter alors la gamme au point 200 ppm de Cl⁻.