

Adaptation de la méthode Schollenberger-Anne (dosage rapide du carbone organique dans les sols) au dosage rapide du carbone organique dans les fumiers et les végétaux

PLAN A. — L'intérêt du dosage du carbone organique dans les fumiers et les végétaux. Les difficultés de l'emploi de la méthode SCHOLLENBERGER-ANNE pour le dosage du C organique dans les fumiers et les matières végétales en général.

B. — Principe et description de la méthode proposée. Calcul. Liqueurs.

C. — Critiques et conclusions.

A₁ — L'intérêt du dosage du carbone organique dans les fumiers et les végétaux

L'intérêt du dosage du carbone organique dans les fumiers et les végétaux réside dans le fait que, grâce au rapport $\frac{\text{taux de carbone}}{\text{taux d'azote}}$ on peut suivre l'humification de la matière végétale lors de la fabrication de fumier artificiel et connaître le moment où le produit humifié pourra être incorporé au sol sans effet dépressif pour les cultures.

A₂ — Les difficultés de l'emploi de la méthode Schollenberger-Anne pour le dosage rapide du carbone dans les fumiers et les végétaux

Le dosage du C organique dans les sols d'après ANNE (1) est très rapide et très simple, mais, quand on veut l'employer pour les fumiers et les matières végétales, la difficulté essentielle réside dans le fait que la prise d'essai ne doit pas contenir plus de 30 mg de carbone organique. Or, une matière végétale comme les sarments de vigne après la taille contiennent, d'après nos dosages près de 43 g. de C

— 2 —

pour 100 g. de matière fraîche, soit près de 46 pour 100 de matière sèche, la prise d'essai devra donc ne pas dépasser 70 mg de matière fraîche. Pour les fumiers qui sont généralement plus riches en eau, la prise d'essai pourra être plus importante.

Bien qu'une pesée de quelques dizaines de milligrammes soit possible avec une balance de précision, des erreurs importantes persisteront, car l'hétérogénéité du produit à analyser est très grande. Le broyage est difficile (surtout pour les fumiers) car il convient d'opérer sur de la matière fraîche (risques d'oxydation par séchage). Cette opération ne réduit donc pas beaucoup l'erreur d'échantillonnage. Ainsi lors de l'analyse des sarments de vigne broyés (E.N.A.A.) on obtient avec des prises d'essai de 60 à 70 mg des résultats entachés d'une erreur relative de $\pm 6,7$ pour 100 de C, alors qu'avec une prise d'essai de 0,5 g de matière fraîche, nous obtenons une erreur relative de $+ 0,4$ pour 100 de C.

SCHOLLENBERGER puis ANNE proposèrent, dans le cas de terres très riches en C organique et afin de ne pas diminuer les prises d'essai, d'ajouter au lieu d'une solution à 8 % de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ un poids donné de ce produit sous forme cristallisée. En effet, la solubilité maxima de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ dans l'eau étant de 12,4 % à 20° (2), on ne peut augmenter la concentration de la liqueur oxydante.

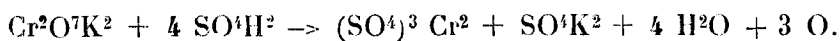
Dans le cas du dosage du C dans les fumiers et les végétaux, il faut donc recourir à un poids donné de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$

Une autre difficulté pour le dosage du C dans les végétaux est le fait que ces derniers, comme les fumiers qui en dérivent, sont souvent assez riches en chlorures qui réduisent $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$: $\frac{1}{2}\text{O}$ correspondant à 1 C ou à 4 Cl, d'où erreur par excès.

Cette accumulation de chlorures dans les végétaux est fréquente dans les terrains salés, surtout en Afrique du Nord où d'après YANKOVITCH (3) la teneur en chlorures peut dépasser 15 g de NaCl pour 100 g de matière végétale sèche. Dans les dosages effectués sur les sarments de vigne nous n'avons trouvé que des traces de chlorures (0,14 NaCl pour 100 de matière sèche). L'erreur dans notre cas est donc négligeable. Mais afin d'éviter un dosage préalable des chlorures, il est préférable de les éliminer par précipitation. A ce sujet, on pourrait suggérer l'emploi de $\text{C}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$ comme oxydant, mais cela serait trop onéreux. Il est préférable de pallier cette cause d'erreur en ajoutant 25 g de SO Ag^2 pour 100 cm³ de SO^4H^2 concentré (employé lors de l'oxydation) comme le préconise WALKLEY (4) pour le dosage du C organique dans les sols salés.

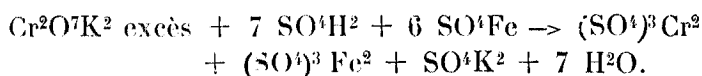
B₁. — Principe de la méthode proposée

Le principe est celui de la méthode SCHOLLENBERGER. On fait agir un poids connu de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^{2+}$ sur un poids déterminé de matière organique, dont on cherche à doser le C. On opère en milieu sulfurique :



On admet que la matière organique a la formule d'un hydrate de carbone, donc 2 O correspondent à 1 C.

On dose ensuite à froid l'excès de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^{2+}$ par une solution titrée de sel de Mohr (SO^4Fe , $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$, 6 H^2O).



Comme indicateur, on utilise la diphénylamine, qui vire du bleu foncé au vert bleu dès qu'il y a un excès de SO^4Fe . L'addition d'un fluorure complexe les ions Fe^{+++} qui par leur teinte brune rendraient le virage peu net.

SCHOLLENBERGER signale que l'on peut constater le défaut de développement de la couleur bleue lorsqu'on ajoute la diphénylamine, mais elle apparaît toujours après l'addition des premières gouttes de sel de MOHR. Nous avons constaté que ce défaut de développement de la couleur bleue est général et la teinte bleue foncée n'apparaît qu'assez tardivement. Une teinte noire brunâtre persiste un certain temps, ainsi par exemple : s'il faut ajouter 19,4 cm³ de liqueur de MOHR pour saturer l'excès de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^{2+}$ non réduit, la teinte bleue foncée n'apparaît qu'après l'adjonction d'environ 13 cm³ de liqueur de MOHR.

Une remarque s'impose quant à la quantité de fluorure à ajouter lors du dosage de l'excès de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^{2+}$ non réduit par la matière organique. SCHOLLENBERGER comme ANNE signalent la nécessité d'une certaine proportionnalité entre les quantités de SO^4H^2 et de F Na. D'après ces auteurs, s'il n'y a pas assez de F Na le virage est étalé, un léger excès de ce sel n'est pas gênant. Le rapport $\frac{\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ en cm}^3}{\text{F Na en g}}$ doit être égal à 2.

Dans ce rapport, on se base sur la quantité de SO^4H^2 conc. ajoutée au début de l'analyse. Or, la quantité de SO^4H^2 non salifié au cours de l'oxydation de la matière organique n'est pas connue lors du titrage de l'excès de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^{2+}$, car la quantité de SO^4H^2 libre dépend du taux de C de la prise d'essai.

— 4 —

Donc l'adjonction d'un poids précis de F Na ne semble pas nécessaire. D'ailleurs nos essais, où nous avons fait varier la quantité de F Na dans de larges proportions ont confirmé cette hypothèse.

Essais avec un fumier artificiel peu décomposé de sarments de vigne (E.N.A.A.).

Prise d'essai : 1 g de matière fraîche.

+ 5 g $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ + 30 cm^3 SO^4H^2 conc., après attaque on ajuste à 500 cm^3 et on pipette 25 cm^3 , quantité sur laquelle se fait le titrage. On a donc $\frac{30 \times 25}{500} = 1,5 \text{ cm}^3$ de SO^4H^2 . Tous les essais ont été effectués sur ces 500 cm^3 .

TABLEAU N° 1

N° DE L'ESSAI	F Na en g	RAPPORT $\frac{\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ cm}^3}{\text{F Na g}}$	Cm ³ de liqueur de MOHR	MOYENNE
1 a	3	0,5	19,4	19,333
1 b	3	0,5	19,3	
1 c	3	0,5	19,3	
2 a	1,5	1	19,3	19,366
2 b	1,5	1	19,4	
2 c	1,5	1	19,4	
3 a	0,75	2	19,4	19,333
3 b	0,75	2	19,3	
3 c	0,75	2	19,3	
4 a	0,5	3	19,4	19,366
4 b	0,5	3	19,3	
4 c	0,5	3	19,4	
5 a	0,37	4	19,4	19,4
5 b	0,37	4	19,4	
5 c	0,37	4	19,4	

Nous obtenons donc des résultats identiques à 0,1 cm^3 près. De même en employant des fluorures alcalins ($\text{F}^7 \text{Na}$, $\text{F}^7 \text{NH}^4$, $\text{F}^7 \text{K}$) plus ou moins altérés par un séjour prolongé dans des flacons de verre et transformés partiellement en fluosilicates, nous avons obtenu des résultats semblables à 0,1 cm^3 près et cela que nous ajoutions une, deux, trois ou quatre petites cuillerées de fluorures alcalins (une petite cuillerée de F Na = environ 1,2 g).

Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une pesée du fluorure employé. Il suffira d'ajouter une petite cuillerée d'un fluorure alcalin quelconque (1,2 g environ) ce qui simplifie l'analyse.

B₂. — Mode opératoire de la méthode proposée

On emploie un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Si on ne possède pas de matériel spécial, on pourra employer un appareil de Soxhlet dont on aura enlevé l'extracteur ; il suffira de jauger le ballon dont le volume V sera indiqué par un repère.

On place dans le ballon :

1° la prise d'essai qui devra être broyée ou hachée afin d'homogénéiser l'échantillon.

Poids de la prise d'essai : 0,5 g pour les végétaux desséchés (pailles, sarments de vigne, etc...).

1 g pour les végétaux peu lignifiés et les fumiers.

2 à 3 g pour les fumiers très aqueux.

2° 5 g. de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ pesés exactement.

3° environ 20 cm³ d'eau distillée.

4° environ 30 cm³ de SO^4H^2 conc. (d = 1,83) contenant 25 g. de SO^4Ag^2 par litre.

On adapte le réfrigérant ascendant.

On laisse bouillir 5 minutes. (On doit avoir un liquide jaune brun à vert olive, s'il est vert bleu, il faut recommencer avec une prise d'essai plus faible)

On laisse refroidir.

On ajoute de l'eau et, quand la température ambiante est atteinte, on complète exactement jusqu'au repère, afin d'avoir un volume V de liquide.

On prélève une quantité aliquote v, généralement $v = \frac{V}{20}$

On dilue à 200 cc environ.

On ajoute : 1° une petite cuillerée de F Na (environ 1,2 g).

2° 3 à 4 gouttes de diphénylamine à 0,4 %.

On titre l'excès de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ par une solution de sel de MOHR 0,2 N, soit Y cm³ la quantité de liqueur de MOHR 0,2 N nécessaire à obtenir le virage du bleu foncé au vert bleu.

Après titrage, vider et laver les béchers immédiatement car l'acide fluorhydrique formé par action de SO^4H^2 sur F Na attaque le verre.

B₃. — Calcul

1000 cm³ de solution aqueuse de Cr²O⁷K² 0,2 N contiennent :

$$\frac{294,212}{6 \times 5} = 9,807 \text{ g de Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2.$$

Les 5 g de Cr²O⁷K² qui ont été employés correspondent à :

$$\frac{1000 \times 5}{9,807} = 509,8 \text{ cm}^3 \text{ de solution de Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 \text{ 0,2 N.}$$

1 cm³ de liqueur de MOHR 0,2 N correspond à 1 cm³ de solution 0,2 N de Cr²O⁷K² et correspond à 0,6 mg de C organique.

$$\text{cm}^3 \text{ réellement réduits} = 509,8 - \frac{(Y \times V)}{v}.$$

Y = nombre de cm³ de liqueur de MOHR 0,2 N employé.

V = volume en cm³ du ballon jusqu'au repère.

v = volume en cm³ du prélèvement.

$$\text{C organique en mg dans la prise d'essai} = \left[509,8 - \frac{(Y \times V)}{v} \right] \times 0,6$$

Remarques :

D'après ANNE, le rapport $\frac{\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 \text{ consommé}}{\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 \text{ total}} \times 100$ doit être compris entre 20 et 60, sinon un cm³ de Cr²O⁷K² en solution 0,2 N ne correspond plus à 0,6 mg de C organique.

Il conviendra donc de vérifier si le dosage remplit ces conditions

$$20 \leq \frac{\left[509,8 - \frac{(Y \times V)}{v} \right] \times 100}{509,8} \leq 60$$

ou pour simplifier la vérification :

$$203,92 \leq \frac{(Y \times V)}{v} \leq 407,84$$

Si ce rapport est supérieur à 407,84 on augmentera la prise d'essai, si ce rapport est inférieur à 203,92 on la diminuera.

Il convient également de faire un essai à blanc en remplaçant la matière végétale par du sable calciné.

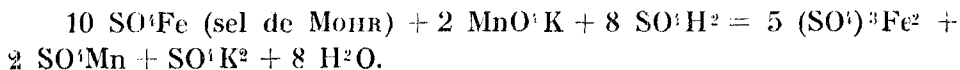
B₄. — Liqueurs

1° *Solution de diphénylamine.*

Dissoudre 0,5 g de diphénylamine dans 100 cm³ de SO³H² concentré et verser cette solution sur 20 cm³ d'eau distillée. Conserver dans un flacon brun (1).

2^o Solution de sel de MOHR 0,2 N.

Dans un ballon d'un litre on met environ 600 à 700 cm³ d'eau distillée et bouillie + 20 cm³ de SO³H² concentré + une pincée de CO³NaH pour chasser l'air du ballon et le remplacer par CO² (On évite ainsi l'oxydation de Fe⁺⁺ en Fe⁺⁺⁺). Quand l'effervescence est terminée, ajouter 73,5 g de sel de MOHR, agiter, et, quand la dissolution et le refroidissement sont terminés, on complète à 1000 cm³. Puis on verse la solution dans un flacon brun, où on a mis une pincée de CO³NaH. Il conviendra de vérifier le titre de temps à autre (5).

Titrage de la solution de Mohr

10 cm³ de sel de MOHR à doser + 100 cm³ H²O distillée et bouillie + 5 cm³ SO³H² concentré + X cm³ MnO³K 0,2 N donne le titre de la liqueur de MOHR.

C. — CONCLUSION

Cette adaptation de la méthode SCHOLLENBERGER-ANNE au dosage rapide du carbone dans les fumiers et les végétaux présente des avantages et des défauts. Cette méthode est très rapide et très simple, mais on peut lui reprocher, comme à toutes les méthodes basées sur ce principe, le manque de précision des résultats, car le rapport existant entre la quantité de Cr²O⁷K² réduit et le taux de carbone n'est pas fixe, mais varie légèrement pour des matières végétales différentes. Cependant cette erreur est sans importance dans le cas où ces analyses sont destinées à nous indiquer la rapidité d'humification d'une matière végétale donnée, car c'est la proportionnalité des résultats qui intervient.

Il nous semble que la rapidité et la simplicité contrebalancent le défaut cité précédemment.

Références :

- (1) P. Anne, An. agro, 1945, p. 165.
- (2) Mémento du chimiste, Haller et Girard, p. 256.
- (3) L. Yankovitch, compte rendu de conf. de Péd. Méd., 1947, p. 412.
- (4) A. Walkley, J. agric. sciences, 1935, 25, 598-609.
- (5) H. Mathieu, Analyse chimique volumétrique, p. 197.