

# Détermination du carbone organique lié (C<sub>org</sub>)

Version 1.2 (2020)

| Code   | Corg  | Secteurs d'utilisation possibles   |   |
|--|---|--|---|
| Secteur d'utilisation  | Conseil de fumure   | Grandes cultures et herbage  | x |
|  |   | Légumes (en pleine terre et sous serre)  | x |
|  |   | Viticulture, Arboriculture, Culture de baies, Plantes aromatiques et médicinales | x |
|  | Caractérisation du site   |  | x |
|  | Appréciation des polluants  |  | x |
|  | Engrais de recyclage  | Compost  |   |
|  |   | Digestat solide  |   |
|  |   | Digestat liquide   |   |
|  |   | Boue d'épuration   |   |
|  | Engrais de ferme  | Fumier   |   |
|  |   | Lisier   |   |
| Engrais minéraux   |   |  |   |
| Charbon végétal  |   |  |   |
| Recherche  |   |  |   |
| Bases légales / Mise en application de prescriptions légales | Mesure des éléments nutritifs pour les prestations écologiques requises (PER) selon l'ordonnance sur les paiements directs (OPD, Annexe 1, chiffre 2) et pour le conseil de fumure selon le principe de la fertilisation des cultures agricoles en Suisse (PRIF).                                     |  |   |
| Critères de reconnaissance pour les laboratoires             | Les limites de l'essai interlaboratoire PEP (WEPAL) doivent être respectées. Une liste des laboratoires reconnus pour les prestations écologiques requises et conseillés pour les analyses de sol pour le conseil de fumure est publiée annuellement sur les sites internet d'Agroscope et de l'OFAG. |  |   |
| Méthodes correspondantes                                     | Prélèvement de l'échantillon  | AF-PN  |   |
|  | Préparation de l'échantillon  | AF-OW-PA   |   |
|  | extraction  |  |   |
|  | mesure  | Corg   |   |

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| Domaine de concentration / de mesure | Contenu de l'humus : 2 – 30%   |
| Résultat                             | % C <sub>org</sub> : 2 décimales<br>% humus; une décimale  |
| Méthodes équivalentes                | Cette méthode de référence sera remplacée à moyen terme par la méthode de référence TOC. Les deux méthodes fournissent des résultats comparables pour la plupart des échantillons de sol.<br>Il est indispensable d'indiquer chaque fois dans le rapport quelle méthode a été utilisée pour la mesure.   |
| Sécurité / environnement             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- La diphénylamine est toxique par inhalation, par contact avec la peau ou par ingestion. Il existe un risque d'effets cumulatifs. Au contact irritation locales de la peau, des yeux et du système respiratoire.</li> <li>- Travailler avec acides forts</li> <li>- Le bichromate est très toxique et doit être collectionné et éliminé séparément.</li> </ul> |



# Détermination du carbone organique lié (C<sub>org</sub>)

## 1. Principe

Le carbone organique dans le sol (C<sub>org</sub>) est oxydé en acide carbonique et en eau sous l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique selon la formule :



On part de l'hypothèse que le carbone du C<sub>org</sub> se situe au niveau d'oxydation zéro.

Pour quantifier le C<sub>org</sub>, on dose le bichromate de potassium non utilisé par titrage en retour avec Fe<sup>2+</sup> ; la différence par rapport à la quantité de bichromate de potassium utilisée est proportionnelle à la teneur du sol en C<sub>org</sub>.

L'humus comprend l'ensemble de la substance organique morte du sol. Il est calculé à partir du carbone organique C<sub>org</sub>, multiplié par le facteur de conversion 1.725.

## 2. Exécution

### Appareils et ustensiles

- (A) Mortier ou broyeur
- (B) Balance analytique (précision 0.001 g)
- (C) Ballon jaugé, 1000 ml
- (D) Bécher 250 ml, forme haute, parois épaisses
- (E) Pipettes ou dispenseurs
- (F) Petits entonnoirs, Ø env. 7 cm, avec embout biseauté (aide au reflux)
- (G) Bain chauffant (bain à huile jusqu'à 150 °C ou bain de sable jusqu'à 200 °C)
- (H) Bain de refroidissement (bassin rempli d'eau à température ambiante)
- (I) Cylindre gradué 100 ml
- (J) Burette ou unité de titrage automatique
- (K) Agitateur magnétique
- (L) Dessiccateur

### Réactifs

- (1) Eau déminéralisée (H<sub>2</sub>O, conductibilité < 5 µS/cm)
- (2) Bichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 294.18 g/mol, pour analyse)
- (3) Solution de bichromate de potassium à 8 % :  
Dissoudre 80.0 g de bichromate de potassium (2) dans 1000 ml d' H<sub>2</sub>O (1) en chauffant légèrement.
- (4) Solution étalon de bichromate de potassium 0.067 M :  
Sécher environ 21 g de bichromate de potassium (2) durant 3 h à 105 °C, puis laisser refroidir dans un dessiccateur (L). Peser 19.612 g de ce matériel séché, transférer dans un jaugé de 1000 ml (C), et remplir de H<sub>2</sub>O (1) jusqu'au trait. Durée de conservation environ 6 mois.  
*Remarque: Comme le K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gagne 6 électrons lors de la réaction, cette solution correspond à une concentration de 0.400 mol(e-)/L.*
- (5) Acide sulfurique (w(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 96 %, M = 98.1 g/mol, d = 1.84, pour analyse)
- (6) Fluorure de sodium (NaF, M = 41.99 g/mol, pour analyse)
- (7) Solution de diphénylamine à 0.4 % :  
Dissoudre 0.5 g de diphénylamine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, M = 169.23 g/mol, pour analyse) dans 100 ml d'acide sulfurique (5). Verser le mélange dans 20 ml d'H<sub>2</sub>O (1). Après refroidissement, transférer dans un flacon compte-gouttes brun (Durée de conservation : plusieurs mois).  
*Remarque: Attention, la solution atteint environ 80° après le mélange.*

- (8) Solution ferreuse de titrage: sulfate d'ammonium et de fer(II) 0.4 M:  
Dans un ballon jaugé de 1000 ml(1), dissoudre 157 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ ,  $M = 392.14 \text{ g/mol}$ , pour analyse) dans 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (1). Puis ajouter 40 ml d'acide sulfurique (5) et remplir jusqu'au trait après refroidissement.  
*Remarque: Le Fe(II) s'oxyde lentement en Fe(III) sous l'effet de l'oxygène de l'air. C'est pourquoi la concentration exacte en Fe(II) doit être déterminée chaque fois. La solution ferreuse de titrage peut être conservée au maximum 3 jours.*
- (9) Sable de quartz calciné, sans aucune matière organique.

## Mode opératoire

### Détermination du facteur de concentration de la solution ferreuse de titrage (8)

Verser 5 ml 0.0667 M de la solution étalon de bichromate de potassium (4) dans un bécher de 250 ml, ajouter 2 ml d'acide sulfurique (5), 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (1), 1.5 g de fluorure de sodium (6) ainsi que 4 gouttes de solution de diphénylamine (7); puis titrer à l'aide de la solution ferreuse de titrage (8) jusqu'à ce que la couleur passe au vert clair. Volume ajouté =  $V_{\text{Fe}}$ .

### Oxydation de la matière organique

Selon la teneur estimée en humus, peser (B) entre 0.1 et 0.5 g de terre broyée (A), transférer dans un bécher de 250 ml (D). Ajouter 2 ml de solution  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3) et 3 ml d'acide sulfurique (5) (E), puis agiter pour mélanger. Si la solution se colore en vert dans les cinq minutes, l'addition de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  n'était pas suffisante; dans ce cas, ajouter successivement une dose de 2 ml  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3) et de 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (5), jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur brun sale. Placer alors les petits entonnoirs (F) sur les béchers, puis mettre l'ensemble durant 7 minutes dans un bain chauffant (D) préalablement chauffé à 150 °C. Mettre ensuite les béchers à refroidir dans le bain d'eau froide (H) jusqu'à ce qu'ils retombent à température ambiante, retirer les entonnoirs et ajouter 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  (1) avec le cylindre gradué (I).

Dans chaque série d'analyses, deux échantillons de contrôle servent de référence. Au lieu de terre, ils contiennent une prise de sable de quartz pur (9).

#### Remarques

*Il faut faire attention en manipulant de l'acide sulfurique. Porter des lunettes de protection, des gants et une blouse de laboratoire.*

*L'échantillon doit être broyé jusqu'à obtenir une taille de grain de 0.4 mm (d95), pour que les petites quantités pesées soient représentatives.*

*La quantité pesée est adaptée à la teneur en humus grossièrement estimée: pour les sols clairs, peu humiques, on recommande 300-400 mg, pour les sols humiques 100-150 mg. La pesée doit être effectuée très soigneusement et notée à 1 mg près. (Des erreurs de pesée de 1 mg sur une quantité de 100 mg représentent déjà une erreur de 1 % dans le résultat.)*

*Les échantillons de contrôle indiquent la quantité de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  effectivement employée, c'est-à-dire la concentration et le volume du réactif (3). De plus, ils indiquent le degré de décomposition spontanée de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , qui peut légèrement varier suivant les conditions de réaction.*

*Pour les échantillons qui nécessitent plus de quatre apports de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour une pesée de 100 mg, la quantité pesée doit être réduite à 50 mg. Avec moins de 100 mg de terre, rajouter une prise de sable de quartz (9).*

*En cas d'utilisation d'un bain de sable, les béchers sont placés à 2.5-3.0 cm de profondeur dans le sable.*

*La température du bain de sable varie fortement suivant la profondeur. Le bain de sable est réglé de manière à ce que 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le bécher (D) avec entonnoir (F) atteignent une température de 140-150 °C au bout de 10 min.*

## Titration en retour

Ajouter aux solutions obtenues plus haut une cuillerée de fluorure de sodium (6) (1.5 g de NaF) ainsi que 4 gouttes de solution de diphénylamine (7).

Titre (J, K) avec la solution de Fe(II) (8) jusqu'à ce que la solution d'un brun sale vire au gris, puis au bleu. Le titrage est terminé lorsque la couleur a atteint le vert clair.

## 3. Calcul

### Éléments et formules de calcul du facteur de concentration de la solution de titration Fe(II)

$C_{SE}$  Concentration en électrons de la solution étalon (4) [= 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L]

$V_{SE}$  Volume utilisé de la solution étalon (4) [= 5 ml]

$V_{Fe}$  Volume de la solution ferreuse de titrage utilisée (8) pour le titrage de la solution étalon [ml]

$f$  = Facteur de concentration =  $V_{SE}/V_{Fe}$

$C_{Fe}$  = Concentration en électrons de la solution ferreuse de titrage (8) [mol(e<sup>-</sup>)/L]

$$= V_{SE} * C_{SE} / V_{Fe} = f * C_{SE}$$

*Remarque: Sachant que  $K_2Cr_2O_7$  gagne 6 électrons lors de l'oxydation, mais que Fe(II) ne perd qu'un électron, la solution étalon (4) et la solution ferreuse de titrage (8) ont chacune une concentration nominale de 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L. Par conséquent, le facteur  $f$  est proche de 1.*

### Éléments et formules de calcul de $C_{org}$ et de l'humus

$V_{EC}$  = Volume de solution ferreuse de titrage (8) utilisé pour l'échantillon de contrôle [ml]

$N$  = Nombre d'apports de réactif (3) avec le même volume que pour l'échantillon de contrôle

$V$  = Volume de solution ferreuse de titrage (8) utilisé pour l'échantillon de sol [ml]

$C_{Fe}$  = Concentration en électrons de la solution ferreuse (8) [mol(e<sup>-</sup>)/L]

$$= f * \text{concentration en électrons de la solution étalon (4) [mol(e<sup>-</sup>)/L]}$$

$f$  = Facteur de concentration de la solution ferreuse de titrage

$Q_S$  = Quantité de sol pesée [g]

$C_{org}$  = Teneur en carbone organique lié [poids. %, resp. cg/g]

$H$  = Teneur en humus [poids. %, resp. cg/g]

cg = Centigramme = centième de gramme

$$C_{org} [\%] = ((N * V_{EC}) - V) [ml] * C_{Fe} [mol(e^-)/L] / 4 [mol(e^-)/mol(C)] * 12 [g/mol(C)] / Q_S [g] * 100 [cg/g] / 1000 [ml/L]$$

$$= ((N * V_{EC}) - V) * f * 0.12 / Q_S$$

### Éléments de calcul de l'humus

$$H [\%] = 1.725 * C_{org} [\%]$$

*Remarques:*

*Les formules supposent que les volumes de réactif (3) pour les apports initiaux et suivants soient toujours identiques.*

*La formule générale vaut pour toutes les concentrations des solutions étalons (4) et des solutions ferreuses de titrage (8), toutefois le facteur 0.12 dans la formule courte n'est valable que pour la concentration de la solution étalon utilisée ici (4): 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L.*

## 4. Résultats

%  $C_{org}$  : 2 décimales

% humus; une décimale

## 5. Remarques

- Afin d'avoir un contrôle sur les résultats, il est recommandé pour chaque série de mesure d'analyser un échantillon dont la teneur en humus est connue.
- La présence d'impuretés oxydables, p. ex. chlorure, particules métalliques ou papier, fausse le résultat. Le  $\text{Fe}^{2+}$  potentiellement gênant dans les sols est largement oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  lors du séchage de l'échantillon.
- Les solutions contenant du chrome doivent être collectées et éliminées séparément comme déchets chimiques. Le bichromate est très toxique.
- L'indication de la concentration en mol(e-)/L correspond à l'ancienne unité „normalité“.
- Modification de la révision 01.02.2012 par rapport aux révisions antérieures:
  - La révision totale 1.2.12 n'implique aucune modification du mode opératoire ! Les objectifs étaient: (1) l'explication de toutes les réactions chimiques, (2) une structure logique du point de vue chimique, (3) l'emploi d'unités SI et (4) la validation.
  - Le titrage en retour repose sur l'utilisation d'une quantité constante de fluorure de sodium (agit indépendamment de la quantité d'acide sulfurique ajoutée).
  - L'utilisation d'un bain de sable au lieu d'un bain d'huile simplifie la procédure, évite les déchets et les vapeurs d'huile qui pourraient être toxiques et ne change pas les résultats.
  - L'apport initial plus important de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a été supprimé. L'incertitude obtenue lors de la titration en retour par différence de deux grands chiffres peut ainsi être évité pour les échantillons contenant peu d'humus (prairies et champs). En plus la consommation de réactifs peut être diminuée. Puis, l'ancienne révision de la méthode ne donnait pas d'informations sur le calcul à faire, lorsque l'apport initial ne suffisait pas.
  - La titration alternative d'une aliquote n'est plus effectuée car le volume total n'est pas connu précisément.

## 6. Validation

### Généralités sur le dosage chimique de $\text{C}_{\text{org}}$ par voie humide

Le dosage du  $\text{C}_{\text{org}}$  par oxydation à l'aide de bichromate de potassium repose sur l'hypothèse que le carbone se situe au niveau d'oxydation zéro et est entièrement oxydé en  $\text{CO}_2$ , ce qui correspond à une perte de quatre électrons par C. L'analyse s'appuie sur la quantification des électrons transmis, par détermination soit de la consommation de bichromate (méthode de référence) soit de la formation de Cr(III) (ISO 14'235).

Cette convention ignore les sources d'erreur suivantes:

- 1.) Parmi les composés organiques de C, les hydrates de carbone  $\text{C}_x\text{H}_{2y}\text{O}_y$  sont presque les seuls à remplir la condition de base, à savoir que C se situe exactement au niveau d'oxydation zéro. Pour les acides humiques, c'est valable approximativement (niveau d'oxydation -0.1 à + 0.1, selon des valeurs de la littérature pour les différentes compositions). Mais l'oxydation des acides fulviques, C (+0.6), ne nécessite que 3.4 électrons au lieu de 4.0, par conséquent le calcul donne des valeurs de  $\text{C}_{\text{org}}$  qui sont de 17 % trop élevées.
- 2.) Les acides humiques contiennent env. 4 % d'azote, qui peut également participer aux réactions d'oxydo-réduction.
- 3.) L'oxydation chimique par voie humide ne permet pas d'oxyder totalement tout le  $\text{C}_{\text{org}}$  en  $\text{CO}_2$ .
- 4.) Le charbon est également partiellement pris en compte (charbon actif: 75 %, Biochar: 30 %), bien qu'il ne soit pas organique.

### Généralités sur la conversion $\text{C}_{\text{org}}$ -> humus

Le facteur 1.725 utilisé pour la conversion de  $\text{C}_{\text{org}}$  en humus est une convention vieille de plusieurs décennies, appliquée dans le monde entier et qui ne peut pas être démontrée (souvent 1.724). Ce facteur vaut pour des composés contenant 58 % de C, ce qui correspond à peu près à la composition des acides humiques ( $\approx 56$  % C). Pour les acides fulviques ( $\approx 51$  % C), la conversion de  $\text{C}_{\text{org}}$  en humus à l'aide du facteur 1.725 au lieu de 1.96 donne des valeurs qui sont 14 % trop basses, ce qui compense en grande partie les résultats inférieurs du dosage de  $\text{C}_{\text{org}}$  (cf. plus haut) pour les teneurs en humus.

## Généralités sur le titrage en retour

Le titrage en retour se fait selon la formule:



La diphenylamine est un indicateur d'oxydo-réduction et s'oxyde en une liaison bleue sous l'effet du bichromate. Lors du titrage, le bichromate est d'abord réduit par  $\text{Fe}^{2+}$ , puis l'indicateur devient de nouveau incolore. Comme les complexes fer(III)-fluorure  $\text{FeF}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-3-n}^{3-n}$  sont également incolores, contrairement à  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ , le couleur verte de  $\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$  indique le point final du titrage.

Le fluorure fait que la réduction  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} = \text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + e^-$  se déroule de manière quantitative, en soustrayant  $\text{Fe}^{3+}$  à l'équilibre par complexation. ( $\text{Fe}^{2+}$  ne forme pas de complexes fluorés stables.) Sans fluorure, le changement de couleur n'a pas lieu.

*Dans la littérature, on trouve des méthodes avec lesquelles le  $\text{Fe}^{3+}$  est masqué par de l'acide phosphorique au lieu de F.*

## Source de chaleur

Un bain d'huile affiche une température constante, facile à mesurer, mais dégage des valeurs huileuses nocives et souvent nauséabondes. Les résidus d'huile sur les béchers compliquent le travail et l'huile doit être changée régulièrement.

Au contraire, un bain de sable est plus propre, mais n'a pas une température homogène et la transmission de chaleur est moins bonne. Le bain de sable utilisé à ART-Reckenholz pour un échantillon interne standard donne néanmoins une meilleure reproductibilité: bain d'huile  $3.87 \pm 0.17$  % humus (N=166, 1999-2001), bain de sable  $3.80 \pm 0.12$  % humus (N=346, 2006-2011). Dans le laboratoire d'ART-Reckenholz, le bain d'huile a été remplacé par un bain de sable en 2001. Les teneurs d'humus obtenues lors des analyses interlaboratoires effectuées à cette date divergeaient seulement de  $0.04 \pm 0.19$  par rapport aux valeurs de référence.

La méthode a été validée avec le bain de sable. La température du sable à une profondeur moyenne est de 190-195 °C. Après la durée de réaction usuelle de 7 min., les échantillons de contrôle atteignent une température de 138-146°, le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur environ 130-138 °C. En si peu de temps, la température de 150° ne serait pas non plus atteinte dans le bain d'huile. (Dans le bain de sable, la température du contenu du bécher est de 152-161 °C après 15 min, de 160-170° après 30 min.)

## Précision

Trois dosages effectués 10 fois par série ont donné un coefficient de variation de 2,4 % (pour 4 % et 10 % de teneur en humus) et 3,0 % (pour 29 % d'humus). L'amplitude de variation plus importante dans le dernier cas s'explique par la petite quantité de 80 mg pesée avec la balance (B), dont le résultat de  $\pm 1$  mg contribue déjà à  $\pm 1.25$  % (valeur relative) à l'incertitude de mesure.

## Reproductibilité

### A court terme:

194 dosages multiples (surtout dosages à double) effectués dans les analyses de routine ont donné des coefficients de variation de  $2.7 \pm 1.8$  % (sols avec 1.0-40 % d'humus). Dans ce lot, les échantillons avec 11-21 % d'humus présentaient une dispersion moins importante (coefficient de variation =  $2.0 \pm 1.4$  %, N=38). Comme décrit plus haut, la dispersion plus grande des échantillons avec >20 % d'humus est due aux petites pesées. Des dosages multiples sur 85 échantillons avec <2 % d'humus ont présenté un écart-type moyen de 0.03 % d'humus.

### A long terme:

11 dosages multiples (9 fois en moyenne, chacun fait au moins à 5 jours différents, avaient des coefficients de variation de  $4.0 \pm 0.7$  % (teneurs en humus de 0.8-39 %.) Ces dosages multiples ont été effectués sur plusieurs mois.

### Domaine d'utilisation

L'écart-type moyen de 0.03 % correspond à une limite de saisie de 0.1 %, limite de dosage de 0.2 % d'humus.

Dans les échantillons avec >50 % d'humus, la quantité pesée doit être réduite à <50 mg, ce qui n'est pas possible assez précisément avec une balance en mg (B).

### Robustesse: généralités

Le dosage chimique par voie humide de  $C_{org}$  est très stable: Lors des séries d'analyses PER suisses 2007-11 chacune avec 12-14 participants, le coefficient de variation moyen était de 7.0 % (N=73, sols avec 1.5-14 % d'humus). Les écarts-types des échantillons avec <2 % d'humus étaient  $0.12 \pm 0.02$  d'humus-% (N=8).

### Robustesse: apport de fluorure de sodium

La quantité de fluorure de sodium ajoutée pour la titration doit être excédentaire par rapport à Fe. Avec 1.5 g NaF (37 mmol), dans une solution de titration allant jusqu'à 15 ml (6 mmol), le fer peut être entièrement complexé en  $FeF_6^{3-}$  (Généralement, il faut <10 ml de solution de titration). Comme on pouvait s'y attendre, l'addition d'une double quantité de NaF sur trois échantillons n'a eu aucune influence significative. Toutefois, le changement de couleur n'était plus perceptible avec moins de 0.07 g NaF par ml de solution ferreuse de titrage.

### Robustesse: différents facteurs

Lors de l'évaluation qualitative, les points suivants n'ont montré aucune influence sur les résultats et l'amplitude de variation: quantité pesée et nombre d'apports, adjonction de sable dans les petites quantités. Diphénylamine: avec une seule goutte (au lieu de 4), le changement de couleur est encore perceptible. Les solutions de la réaction d'oxydation sont stables pendant au moins une journée. Il est important de souligner le taux généralement faible de données aberrantes avec cette méthode.

### Robustesse: température et temps de chauffage

La bonne reproductibilité utilisant le bain de sable mentionnée plus haut montre que les différences de température de 10 °C n'ont pas d'influence sur le résultat d'analyse. Des profondeurs différentes dans le bain de sable ont également donné le même résultat, sauf si les béchers étaient à peine enfoncés dans le bain de sable (environ 1 cm de profondeur). Dans ce cas, la température inférieure d'environ 40° a donné des résultats plus bas de  $6\% \pm 2\%$  (N=9). Même après prolongation du temps de chauffage de 15 minutes à une température finale de 15-20° de plus, les résultats de  $C_{org}$  étaient à peine significativement plus élevés (3 %) (N=7).

Avec un temps de chauffage encore plus long (30 min / 165°), la décomposition spontanée du bichromate devient significative et dépend des échantillons: le  $V_{EC}$  du blanc devient nettement plus faible et des valeurs supérieures aussi bien qu'inférieures ont été trouvées pour  $C_{org}$ .

### Possibilité de quantification alternative après l'oxydation chimique par voie humide

Au lieu d'utiliser la consommation du  $K_2Cr_2O_7$ , on peut également suivre la formation de Cr(III) par détection photométrique (ISO 14235). Un essai préalable a montré que l'absorption de Cr(III) à 585 nm était corrélée à la teneur en humus selon cette méthode de référence,  $R^2=0.999$ . Les particules en suspension sont toutefois gênantes et doivent être éliminées par centrifugation selon la méthode ISO.

### Analyse de combustion, TOC (Total Organic Carbon)

L'analyse de combustion instrumentale saisit la totalité du carbone. Pour ne pas enregistrer le C anorganique des carbonates dans les échantillons qui contiennent du calcaire, des mesures spéciales doivent être prises, p. ex. un traitement préalable avec du gaz d'acide chlorhydrique. Il est aussi possible de prendre en compte la part de C (12 %) dans le taux de calcaire.

## Justesse

La présente méthode a fourni un résultat de  $40.5 \pm 0.6$  % C avec du galactose (0.05-0.4 ml de solution à 10 %) au lieu d'un échantillon de sol, soit une bonne corrélation avec la valeur cible, 40.0%. Le galactose est une matière légèrement oxydable, dans laquelle C se trouve au niveau d'oxydation zéro.

Pour les échantillons de sol réels, cette méthode est une méthode de convention, car la part de composées de carbone résistantes à l'oxydation ainsi que le niveau moyen d'oxydation du carbone dépendent du site. (Par exemple, pour les échantillons de l'alpage Flix à 0-10 cm de profondeur, on a obtenu  $96 \pm 5$  % par rapport à l'analyse de combustion, par contre pour des échantillons à 10-20 cm de profondeur seulement  $87 \pm 4$  %, N=178 chacun).

Sur 207 échantillons provenant de 103 sites NABO en Suisse, cette méthode a enregistré  $88 \pm 6$  % par rapport à la méthode de combustion (teneurs en  $C_{org}$  de 1 à 42 %).

Pour cette méthode de référence, le taux de récupération est de 88 % avec une oxydation de 7 minutes à 150 °C! La méthode originale de Walkley et Black (1934), qui n'utilise que la chaleur de dilution de l'acide sulfurique, ne donne que 60-86 %. Pour ISO 14235 (30 minutes à 135 °C), une récupération 95 % est donnée.

Pour la conversion en teneurs humiques, la valeur utilisée est également une valeur de convention, car le «véritable» facteur de conversion est plutôt 2 que 1.72. Le facteur de conversion trop faible est en partie compensé par le fait que lors du prélèvement des échantillons et de l'analyse, des matières vivantes sont également prises en compte (p. ex. racines actives), soit environ 10 % de plus que la totalité de la matière organique morte d'un sol (Schachtschabel, 1982).

## 7. Bibliographie

- S. M. Combs and M. V. Nathan in „Recommended Chemical Soil Test Procedures“, North Central Regional Research Publication No. 221, Missouri Agricultural Experiment Station SB 1001, s. 53-58 (1998), [https://www.canr.msu.edu/uploads/234/68557/rec\\_chem\\_soil\\_test\\_proce55c.pdf](https://www.canr.msu.edu/uploads/234/68557/rec_chem_soil_test_proce55c.pdf) (bonne vue d'ensemble des méthodes d'analyse de  $C_{org}$ )
- P. Schachtschabel et al, „Scheffer/Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde“ 11. Auflage, 1982, Kapitel VII
- ISO 14235:1998 Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- Walkley A and Black I A 1934 An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37, 29–38.

## 8. Histoire

| Version            | Type du changement         | nouveau   | avant   |
|--------------------|----------------------------|---|---|
| Version 1.0 (1995) | Établissement méthode      |   |   |
| Version 1.1 (2012) | Révision méthode           | Introduction unités SI<br>Présentation des réactions chimiques<br>Validation<br><br>Utilisation d'un bain de sable  | Bain d'huile  |
| Version 1.2 (2020) | éditorial<br><br>éditorial | Publication électronique avec nouveau layout<br><br>Nouveau link dans la bibliographie<br><a href="https://www.canr.msu.edu/...">https://www.canr.msu.edu/...</a> | <a href="http://www.p2pays.org/ref/17/16690.pdf">http://www.p2pays.org/ref/17/16690.pdf</a> |

### Impressum

|                |   |
|----------------|---|
| Éditeur        | Agroscope<br>Reckenholzstrasse 191<br>8046 Zürich<br><a href="http://www.agroscope.ch/referenzmethoden">www.agroscope.ch/referenzmethoden</a> |
| Renseignements | Diane Bürge   |
| Copyright      | © Agroscope 2020  |