

Précision des analyses pédologiques.

J. GODEFROY*

PRECISION DES ANALYSES PEDOLOGIQUES.

J. GODEFROY (IRFA)

Fruits, Jan. 1977, vol. 32, n°1, p. 9-14.

RESUME - L'auteur fait une étude statistique (écart-type, coefficient de variation, intervalle de confiance) de la précision des analyses chimiques de trois sols de niveaux de fertilité différents (pauvre, moyen, riche).

La variabilité des résultats est, ce qui est logique, plus grande pour des échantillons analysés dans des séries différentes que pour ceux analysés dans une même série.

L'échantillonnage de la terre au niveau du laboratoire est très important ; cette opération doit être faite très soigneusement car elle peut être la cause de variations non négligeables.

La détermination des caractéristiques d'un sol comporte un certain nombre d'opérations : échantillonnage sur le terrain, échantillonnage au laboratoire, et pour les analyses chimiques auxquelles nous nous limiterons : extraction des éléments et leur dosage. A chacun de ces stades de l'analyse, on commet une erreur dont la grandeur pourra varier d'un type de sol à l'autre, ainsi que d'un laboratoire à un autre.

C'est au niveau du prélèvement de l'échantillon de terre au champ que se situe la variation maximale des résultats ; un soin particulier doit donc être apporté à l'échantillonnage sur le terrain. Ce problème fera l'objet d'une publication ultérieure ; nous ne traiterons dans cet article que de l'erreur au niveau du laboratoire d'analyses.

Nous étudierons successivement :

1 - la préparation de l'échantillon de terre à analyser et le prélèvement de la prise d'essai,

2 - l'analyse proprement dite pour laquelle nous distinguerons deux cas extrêmement différents : l'erreur commise sur des échantillons analysés dans une même série et l'erreur entre séries différentes.

PRÉPARATION ET ÉCHANTILLONNAGE

Suivant le mode de prélèvement *in situ* que nous pratiquons, le poids de l'échantillon qui arrive au laboratoire est de 2,0 à 2,5 kg. La terre est mise à sécher dans des boîtes de 5 x 25 x 35 cm, dans une pièce bien aérée. Après séchage, l'échantillon est tamisé à la main avec un tamis à mailles carrées de 2 mm, de façon à séparer les éléments grossiers (graviers ou cailloux) de la terre fine.

A partir de l'échantillon de 2 kg, on constitue un échantillon réduit de 500 g destiné au laboratoire et sur lequel seront effectuées les prises d'essai nécessaires aux diverses déterminations. **Cet échantillonnage doit être fait très soigneusement**, car il peut être une source de variation supérieure à l'analyse proprement dite.

La meilleure technique consiste à utiliser un diviseur-échantillonneur (photos 1 et 2). Théoriquement, partant d'un poids de terre de 2.000 g, deux passages au diviseur, qui permettent d'obtenir quatre échantillons de 500 g chacun, seraient suffisants. En fait, nous avons observé dans certains cas, particulièrement pour les déterminations nécessitant une très faible prise d'essai (de l'ordre de 1 g), des variations

* - IRFA - B.P. 1740, ABIDJAN (République de Côte d'Ivoire).

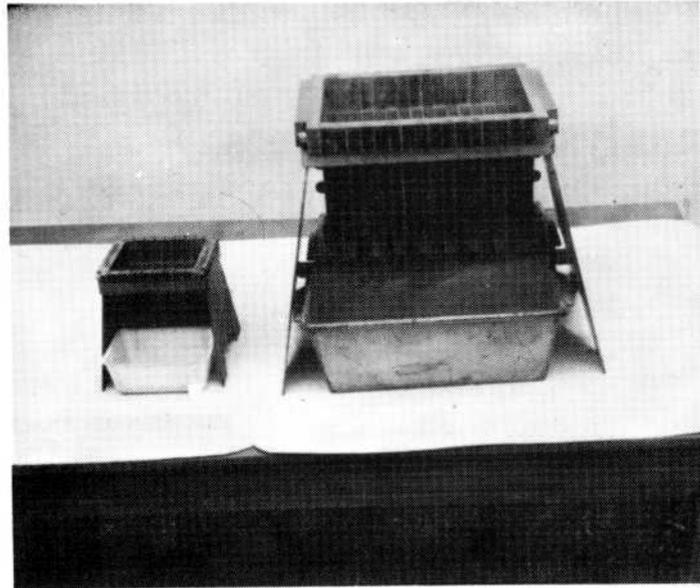


Photo 1 : Petit (115 x 130 mm) et grand (225 x 310 mm) diviseurs-échantillonneurs.

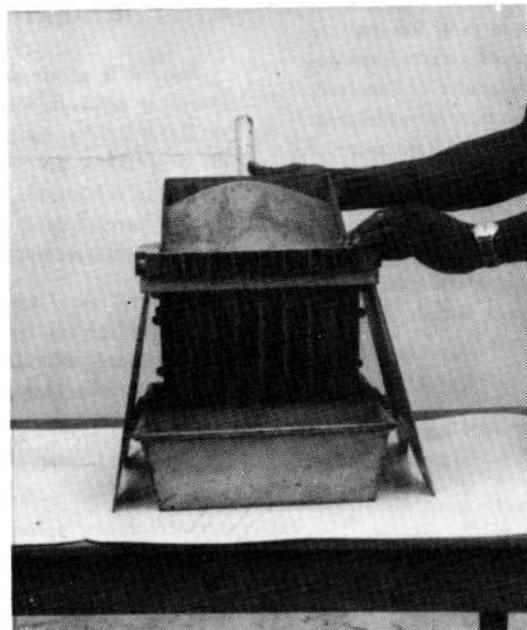


Photo 2 : Division d'un échantillon de terre.

non négligeables entre les quatre fractions de 500 g. Un meilleur échantillonnage est obtenu en procédant de la façon schématisée sur la figure 1. Partant de 2.000 g de terre, on constitue quatre lots de 125 g qui seront mélangés et mis dans une boîte en plastique.

CONDITIONS DE L'ETUDE

Les résultats exposés sont ceux obtenus au laboratoire d'agropédologie de l'IRFA au cours des trois dernières années. Dans chaque série d'analyse de 30 à 35 échantillons, on introduit un ou deux échantillons dits de «référence», dans le but de «détecter» une erreur éventuelle et d'estimer la précision d'analyse des divers caractères étudiés. Nous disposons de trois échantillons de référence, provenant de sols de fertilité différente :

- référence Anguédédou : Ref. ANG : sol pauvre
- référence Azaguié : Réf. AZA : fertilité moyenne
- référence Cameroun : Réf. CAM : sol riche

Le choix de référence est fait en fonction de la composition présumée des sols à analyser, de façon que les caractéristiques chimiques des échantillons et de la référence soient du même ordre de grandeur. Lorsque nous n'avons aucune idée de la composition du sol, ce qui est peu fréquent, nous choisissons la référence «moyenne».

Les diverses séries d'analyses ont été faites indifféremment par l'un des deux techniciens du laboratoire, qui ont dix années d'expérience. Les études de variabilité dans une même série ont été faites par un seul laborantin, elles sont limitées à la référence moyenne (Réf. AZA).

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Pour chaque caractère analysé (tableaux 1 et 2), nous indiquons le nombre de données expérimentales (N), la moyenne (m), l'écart-type (σ ou standard error), le coefficient de variation (ou relative standard deviation :

$CV = \frac{\sigma}{m} \times 100$), l'intervalle de confiance pour une seule analyse à la probabilité 95 p. cent : $t\sigma$ [t est indiqué à la table de distribution de t (loi de Student) à la ligne N-1]. L'intervalle de confiance de la moyenne, que nous n'avons pas calculé, s'obtiendrait en divisant $t\sigma$ par \sqrt{N} .

RÉSULTATS

Matière organique.

Méthode d'analyse.

Le carbone total est dosé par la méthode ANNE, qui est une réduction à chaud en milieu sulfurique d'une solution

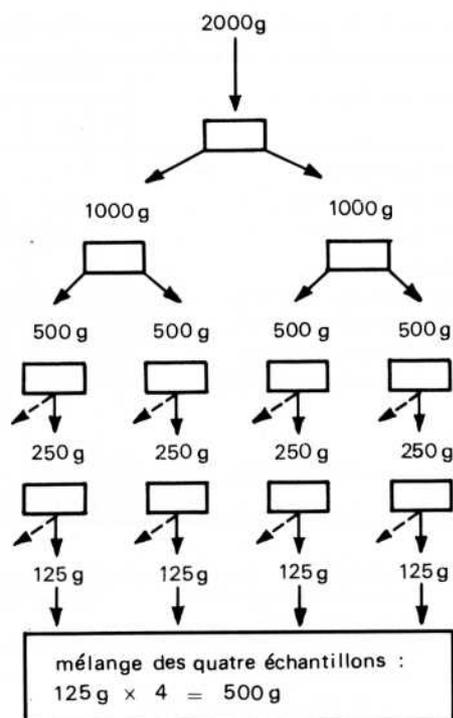


Figure 1 • Schéma d'échantillonnage au diviseur-échantillonneur de 22,5 x 31,0 cm.

de bichromate de potassium.

L'azote total est déterminé par la méthode KJELDAHL. Il est transformé en sulfate d'ammonium par attaque à chaud avec de l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur au sélénium. L'ammoniac est déplacé par distillation alcaline, recueilli dans une solution d'acide borique et dosé.

Pour ces analyses qui se font sur une faible prise d'essai (1 à 2 g) et sur de la terre tamisée à 0,2 mm, l'échantillonnage est extrêmement important. A partir des 500 g de terre mis dans la boîte plastique, on prélève au petit diviseur-échantillonneur (photo 1) environ 50 g. Au début, nous procédions à une réduction du poids de terre par passages successifs au diviseur. Avec cette méthode, nous observions fréquemment sur les références, à chaque nouvel échantillonnage de 50 g, des écarts systématiques pouvant atteindre 10 p. cent. Un échantillonnage plus complexe, basé sur le même principe que celui effectué pour les 500 g de terre, permet d'éliminer cette cause de variation. L'échantillon de 500 g est divisé en quatre fractions de 125 g ; chacune de celles-ci est ensuite réduite par trois passages au diviseur de façon à obtenir un poids de terre de 10 à 15 g ; les quatre lots de 10 à 15 g sont mélangés, broyés et tamisés. Le contrôle du tamisage à 0,2 mm est important, car dans les terres à forte proportion de sables grossiers, surtout lorsque le broyage est fait à la main, certains aides préparateurs sont «tentés» d'éliminer une partie des sables grossiers

TABLEAU 1 - Étude des variations entre séries d'analyses.

Caractéristiques	Référence Anguédédou					Référence Azaguié					Référence Cameroun				
	N	m	σ	CV	$t\sigma$	N	m	σ	CV	$t\sigma$	N	m	σ	CV	$t\sigma$
Matière organique															
carbone (ANNE) p. mille	13	11,1	0,52	4,7	$\pm 1,13$	30	15,9	0,29	1,8	$\pm 0,60$	9	27,8	0,62	2,2	$\pm 1,42$
azote total p. mille	30	0,81	0,03	4,2	$\pm 0,07$	30	1,41	0,03	2,1	$\pm 0,06$	6	2,73	0,03	0,9	$\pm 0,06$
Complexe absorbant															
Ca échangeable mé/100 g	27	0,12	0,02	17	$\pm 0,04$	30	3,16	0,14	4,4	$\pm 0,28$	17	16,66	0,56	3,4	$\pm 1,19$
Mg échangeable mé/100 g	27	0,03	0,02	85	$\pm 0,05$	30	0,95	0,07	7,8	$\pm 0,15$	17	3,88	0,39	10	$\pm 0,82$
K échangeable mé/100 g	19	0,07	0,010	15	$\pm 0,02$	30	0,37	0,02	4,1	$\pm 0,03$	12	1,95	0,11	5,4	$\pm 0,23$
capacité échang. mé/100 g	27	6,82	0,34	4,9	$\pm 0,69$	30	8,46	0,52	6,2	$\pm 1,06$	12	33,66	2,44	7,3	$\pm 5,37$
pH	15	4,40	0,07	1,6	$\pm 0,15$	30	4,23	0,05	1,3	$\pm 0,11$	19	6,25	0,10	1,7	$\pm 0,22$
Phosphore															
P ₂ O ₅ assimilable (DYER) p. mille	17	0,023	0,003	11	$\pm 0,005$	30	0,38	0,03	8,0	$\pm 0,06$	14	0,77	0,05	6,2	$\pm 0,10$

TABLEAU 2 - Étude des variations dans une même série d'analyses (Réf. Azaguié) N = 12

Caractéristiques	m	σ	CV	$t\sigma$
matière organique				
carbone (ANNE) p. mille	15,8	0,05	0,3	$\pm 0,11$
azote total p. mille	1,43	0,013	0,9	$\pm 0,03$
complexe absorbant				
Ca échangeable mé/100 g	3,32	0,07	2,0	$\pm 0,15$
Mg échangeable mé/100 g	1,06	0,03	2,4	$\pm 0,06$
K échangeable mé/100 g	0,37	0,007	1,8	$\pm 0,015$
capacité d'échange mé/100 g	8,28	0,06	0,8	$\pm 0,14$
pH	4,25	0	0	0
phosphore				
P ₂ O ₅ assimilable (DYER) p. mille	0,38	0,004	1,0	$\pm 0,009$

dont le broyage est difficile. Sur des échantillons contenant 70 à 75 p. cent de sables, dont 50 p. cent de sables grossiers, un broyage incorrect a augmenté les teneurs en C et N de 90 à 120 p. cent. L'erreur est d'autant plus difficile à déceler que les rapports C/N sont les mêmes dans les deux cas.

Étude statistique.

Les écarts-types des trois références ont des valeurs voisines : 0,3 à 0,6 p. mille (C) et 0,03 p. mille (N) ; il en résulte que les coefficients de variation sont plus élevés pour l'échantillon qui a les teneurs minimales (Réf. ANG). Dans les trois cas les CV sont faibles et du même ordre de grandeur pour C et N (Réf. ANG : 4 p. cent ; Réf. AZA et CAM : 2 p. cent). Pour des analyses faites dans la même série, l'erreur est encore réduite : CV = 0,3 p. cent pour C et 0,9 p. cent pour N. Les valeurs des intervalles de confiance indiquent que, dans le cas d'une analyse unique, il est suffisant de donner une décimale pour N et aucune pour C exprimé en p. mille.

L'examen des divers résultats montre que les écarts entre séries faites à intervalles rapprochés (une à deux semaines) sont du même ordre qu'entre séries éloignées (plusieurs années).

Complexe absorbant.

Méthode d'analyse.

Les **cations échangeables** sont extraits par percolation de la terre avec une solution d'acétate d'ammonium normal (150 ml). La terre (20 g) est mélangée à du sable grossier et placée dans des tubes de 2 cm de diamètre et de 40 cm de longueur.

Le calcium et le magnésium sont dosés dans la solution d'extraction par complexométrie : Ca d'une part, Ca + Mg d'autre part ; Mg est calculé par différence. Le potassium est dosé par photométrie de flamme.

La **capacité d'échange cationique** est déterminée en saturant la terre avec des ions Ca⁺⁺, qui sont ensuite

déplacés par des ions K^+ , puis dosés par complexométrie. L'analyse comporte la succession des percolations suivantes : 500 ml de Cl_2Ca N, 150 ml de Cl_2Ca $\frac{N}{10}$, 150 ml d'un mélange eau-alcool à 60 p. cent pour éliminer le Cl_2Ca en excès, 500 ml de NO_3K N.

Le pH est mesuré au pH-mètre à électrode de verre sur le sol humidifié, de façon à avoir une consistance pâteuse.

Étude statistique.

Pour les trois cations étudiés (Ca, Mg, K) les écarts-types augmentent avec la moyenne. Quant aux coefficients de variation, ceux des références Azaguié et Cameroun sont, pour un même cation, du même ordre de grandeur alors que ceux d'Anguédédou, aux teneurs en Ca, Mg et K très faibles ($\leq 0,1$ mé/100 g), sont beaucoup plus élevés. Il en résulte qu'une comparaison statistique entre les données d'analyse du sol de ces différentes origines impliquerait une homogénéisation préalable des variances par une technique appropriée, une transformation de variable bien choisie par exemple. Les CV de Ca et K sont voisins : Réf. AZA et CAM 3 à 5 p. cent ; les CV du magnésium sont plus élevés : Réf. AZA et CAM : 8 et 10 p. cent, Réf. ANG 85 p. cent. Cette valeur du coefficient de variation de la référence Anguédédou est due au fait que Mg est à l'état de traces ($m = 0,03$ mé/100 g), soit à une teneur du même ordre de grandeur que la précision de l'analyse.

Le magnésium étant calculé par la différence (Ca+Mg - Ca) il y a deux sources d'erreur : l'une sur le dosage de Ca, l'autre sur le dosage de Ca + Mg, ce qui explique les coefficients de variation plus élevés pour Mg que pour Ca.

Les valeurs des intervalles de confiance indiquent que, dans le cas d'échantillons à très faibles teneurs en cations, il serait préférable de porter sur les fiches de résultats la mention « inférieur à 0,1 mé/100 g » ou « traces » plutôt que de donner un chiffre. Pour les sols à teneurs moyennes ou élevées, il est suffisant d'exprimer les résultats des cations avec une seule décimale ; dans le cas de terres très riches en Ca et Mg (Ca > 15 mé/100 g, Mg > 3 mé/100 g) comme celles du Cameroun, une décimale n'est même pas justifiée, car les intervalles de confiance sont voisins de 1 mé/100 g.

Toutes les valeurs trouvées, même celles qui s'écartent le plus des moyennes, s'interprètent agronomiquement de la même façon ; les variations d'une analyse à l'autre ne modifient donc pas la signification des résultats.

Les écarts entre séries d'analyses sont identiques, que celles-ci soient faites à des dates rapprochées ou éloignées. Les variations dans une même série sont faibles. Les coefficients de variation sont voisins de 2 p. cent pour les trois cations.

Les écarts-types et les coefficients de variation de la

capacité d'échange cationique (CEC) tendent à croître avec les moyennes ; les CV sont compris entre 5 et 7 p. cent pour des échantillons analysés dans des séries différentes, et inférieurs à 1 p. cent lorsque les déterminations sont faites dans la même série. Compte-tenu des intervalles de confiance, l'expression des résultats avec une décimale n'est pas toujours justifiée dans les sols à CEC élevée (supérieure à 30 mé/100 g).

L'erreur sur la mesure du pH est extrêmement faible pour les trois sols étudiés : CV inférieurs à 2 p. cent pour des analyses échelonnées sur trois années, et variation nulle pour l'échantillon analysé dans la même série. Il faut toutefois mentionner qu'entre deux pH-mètres, des différences allant jusqu'à une demi-unité pH sont possibles. Les intervalles de confiance étant de 0,1 à 0,2 unités, une décimale est suffisante pour exprimer les résultats.

Phosphore.

Méthode d'analyse.

La technique d'extraction du phosphore utilisée est celle de DYER. La terre (30 g) est agitée avec une solution d'acide citrique à 2 p. cent (150 ml) pendant quatre heures, laissée reposer 16 heures puis agitée de nouveau quatre heures.

Le dosage est effectué par colorimétrie du phosphomolybdate d'ammonium, après réduction à chaud avec l'acide ascorbique (DUVAL, 1962).

Étude statistique.

Les écarts-types augmentent avec les teneurs, par contre les coefficients de variation diminuent.

	moyenne *	écart-type	coefficient de variation en p. cent
réf. ANG	0,023	0,003	10,9
réf. AZA	0,38	0,03	8,0
réf. CAM	0,77	0,05	6,2

* - résultats en P_2O_5 p. mille.

Pour des résultats exprimés en p. mille, deux décimales sont suffisantes ; en dessous d'une teneur de 0,01 p. mille de P_2O_5 , il serait préférable d'indiquer « inférieur à 0,01 » ou « traces ».

Les écarts entre séries éloignées et rapprochées sont du même ordre de grandeur. Pour une même série d'analyses, l'erreur est très faible : CV = 1 p. cent.

Cette méthode de dosage du phosphore « assimilable » est assez peu utilisée bien qu'elle présente, par rapport à de nombreuses autres, l'avantage d'être relativement bien reproductible, car la prise d'essai est importante (30 g) et le temps d'agitation élevé (2 fois 4 heures). D'autres

méthodes, telles que TRUOG, SAUNDER ou OLSEN, utilisent des prises d'essai beaucoup plus faibles (1 à 2 g) et des temps d'agitation plus courts (TRUOG 1/2 heure, OLSEN 1 heure, SAUNDER agitation manuelle 1 heure de temps en temps). Dans ces conditions, les causes de variations sur l'échantillonnage de la prise d'essai et sur le temps d'agitation sont plus élevées.

CONCLUSION

Cette étude montre que la «fidélité» des diverses méthodes d'analyses chimiques des sols, utilisées dans notre laboratoire, est satisfaisante.

L'erreur relative est généralement plus élevée dans les sols pauvres que dans les sols riches. La meilleure précision est obtenue sur la mesure du pH (CV < 2 p. cent), puis sur le dosage de C et N totaux, Ca et K échangeables (CV < 5 p. cent) les variations sont maximales pour Mg échangeable et P assimilable (CV = 8 à 10 p. cent). Comme nous l'étudierons dans un article ultérieur, la variabilité des résultats de l'analyse de laboratoire est, sauf «erreur accidentelle», inférieure à l'hétérogénéité du sol.

Un échantillonnage insuffisamment soigné au niveau du laboratoire peut être une cause de variation non négligeable ; il est donc illusoire de rechercher une très grande précision sur le dosage d'un élément si, par ailleurs, le stade de l'échantillonnage est négligé, ce qui est assez fréquent.

Dans les trois exemples étudiés (sol pauvre, moyen et riche), tous les résultats obtenus sur une période de trois années s'interprétaient agronomiquement de la même façon. Lorsqu'un élément est à une teneur très faible ou à l'état de traces, l'écart-type peut être du même ordre de grandeur que la quantité à doser, ce qui entraîne un coefficient de variation très élevé qui n'a pas de signification (ex. : cas de Mg avec la référence Anguédédou).

Compte-tenu des intervalles de confiance, pour un échantillon analysé une seule fois, il est suffisant de donner les résultats :

- sans décimale pour le carbone exprimé en p. mille,
- avec une décimale pour N, Ca, Mg, K, CEC et pH.
- avec deux décimales pour P assimilable exprimé en p. mille.

Pour les calculs des rapports tels que C/N ou le coefficient de saturation (S/CEC), nous effectuons les divisions avec une décimale de plus. Le même principe est adopté pour le calcul des moyennes et les études statistiques dans les essais

où le même traitement est répété.

Comme il est logique, dans une même série d'analyses, l'erreur est beaucoup plus faible (CV < 2 p. cent pour tous les éléments) puisqu'on utilise les mêmes réactifs d'extraction et de titrage, les mêmes gammes étalons, le même personnel. Si l'on double les analyses, il est donc préférable de les faire dans deux séries différentes.

L'erreur entre séries, bien que relativement faible, comme nous l'avons montré, est généralement systématique. Il est fréquent, pour cette raison, que des différences, mêmes minimes, soient statistiquement significatives. Pour l'interprétation de ces différences, il faut tenir compte de ce qu'elles sont la résultante de deux phénomènes : l'un est la variabilité des conditions d'analyses entre séries, l'autre est la modalité différente du caractère étudié dans chaque série. Pour les études expérimentales, il convient donc de prendre un certain nombre de précautions. Les échantillons d'un même essai doivent être analysés dans la même série ; s'il s'agit d'un essai dont le dispositif comprend des blocs, il est possible d'effectuer les analyses dans des séries différentes, à condition que celles-ci soient faites par bloc. Pour les études d'évolution des sols, il est indispensable de placer dans chaque série un échantillon de référence, qui permettra de déceler des différences imputables à l'analyse. On a de plus intérêt à refaire, en fin d'essai, les analyses dans une même série, au moins sur des échantillons moyens constitués en mélangeant les répétitions. L'expérience prouve que, même en climat tropical, les caractéristiques de la terre, conservée à l'abri de l'humidité dans des boîtes en plastique, ne sont pas modifiées après plus de dix années de stockage.

En plus des précautions énumérées, il est souhaitable, pour les études d'évolution, de pouvoir se référer à un sol «témoin», par exemple un sol forestier identique à celui en culture ; à défaut, on conservera dans l'essai des parcelles en jachère.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes sincères remerciements à mon collègue P. LOSSOIS, Chef du Service de Biométrie de l'IRFA, pour sa collaboration à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- DUVAL (L.). 1962.
 Dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique dans les sols, les végétaux et les engrais.
Ann. agron., 13, 5, 469-482.