



**CONSEIL DE
L'UNION EUROPÉENNE**

Bruxelles, le 19 septembre 2001

**Dossier interinstitutionnel :
2001/0212 (COD)**

**12005/01
ADD 2**

**ENT 190
CODEC 896**

ADEENDUM A LA NOTE DE TRANSMISSION

Emetteur : Monsieur Bernhard ZEPTER, Secrétaire Général Adjoint de la Commission européenne
Date de réception : le 17 septembre 2001
Destinataire : Monsieur Javier SOLANA, Secrétaire Général/Haut représentant
Objet : Proposition de règlement du Parlement européen et du Conseil relatif aux engrais
- Volume III

Les délégations trouveront ci-joint le document de la Commission - COM(2001) 508 final - Volume III.

p.j. : COM(2001) 508 final/Volume III



COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

Bruxelles, le 14.09.2001
COM(2001) 508 final

2001/0212 (COD)

VOLUME III

Proposition de

RÈGLEMENT DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL

relatif aux engrais

(présentée par la Commission)

TABLE DES MATIÈRES

Méthodes 3 - PHOSPHORE.....	5
Méthodes 3.1 - EXTRACTIONS.....	5
Méthode 3.1.1 - EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS LES ACIDES MINÉRAUX	5
Méthode 3.1.2 - EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS L'ACIDE FORMIQUE	7
À 2 % (20 g/l)	
Méthode 3.1.3 - EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS L'ACIDE CITRIQUE.....	9
À 2 % (20 g/l)	
Méthode 3.1.4 - EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS LE CITRATE.....	11
D'AMMONIUM NEUTRE	
Méthodes 3.1.5 - EXTRACTION PAR LE CITRATE D'AMMONIUM ALCALIN.....	14
Méthode 3.1.5.1 - Extraction du phosphore soluble selon Peterman à 65° C	14
Méthode 3.1.5.2 - Extraction du phosphore soluble selon Petermann, à la température.....	17
ambiante	
Méthode 3.1.5.3 - Extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium.....	19
alcalin de Joulie	
Méthode 3.1.6 - EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS L'EAU	22
Méthode 3.2 - DOSAGE DU PHOSPHORE EXTRAIT (Méthode gravimétrique au	24
phosphomolybdate de quinoléine)	
Méthode 4 - POTASSIUM.....	29
Méthode 4.1 - DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN POTASSIUM SOLUBLE DANS L'EAU.....	29
Méthode 5	33
Méthode 6 - CHLORE	34
Méthode 6.1 - DÉTERMINATION DU CHLORE EN L'ABSENCE DE MATIÈRES ORGANIQUES	34
Méthodes 7 - FINESSE DE MOUTURE	37
Méthode 7.1 - DÉTERMINATION DE LA FINESSE DE MOUTURE (procédé à sec).....	37
Méthode 7.2 - DÉTERMINATION DE LA FINESSE DE MOUTURE DES PHOSPHATES	39
NATURELS TENDRES	
Méthodes 8 - ÉLÉMENTS SECONDAIRES.....	41
Méthode 8.1 - EXTRACTION DU CALCIUM TOTAL, DU MAGNÉSIUM TOTAL,	41
DU SODIUM TOTAL ET DU SOUFRE TOTAL PRÉSENT SOUS FORME DE SULFATE	
Méthode 8.2 - EXTRACTION DU SOUFRE TOTAL PRÉSENT SOUS DIFFÉRENTES FORMES.....	43
Méthode 8.3 - EXTRACTION DES FORMES SOLUBLES DANS L'EAU DU CALCIUM,	45
DU MAGNÉSIUM, DU SODIUM ET DU SOUFRE (sous forme de sulfate)	

Méthode 8.4 - EXTRACTION DU SOUFRE SOLUBLE DANS L'EAU, LORSQUE LE SOUFRE EST PRÉSENT SOUS DIFFÉRENTES FORMES.....	47
Méthode 8.5 - EXTRACTION ET DOSAGE DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE.....	49
Méthode 8.6 - DOSAGE MANGANIMÉTRIQUE DU CALCIUM EXTRAIT APRÈS PRÉCIPITATION SOUS FORME D'OXALATE.....	52
Méthode 8.7 - DOSAGE DU MAGNÉSIUM PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	55
Méthode 8.8 - DOSAGE DU MAGNÉSIUM PAR COMPLEXOMÉTRIE.....	58
Méthode 8.9 - DOSAGE DES SULFATES.....	63
Méthode 8.10 - DÉTERMINATION DU SODIUM EXTRAIT.....	65
Méthodes 9 - OLIGO-ÉLÉMENTS D'UNE TENEUR INFÉRIEURE OU ÉGALE À 10 %.....	68
Méthode 9.1 - EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS TOTAUX.....	68
Méthode 9.2 - EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS SOLUBLES DANS L'EAU.....	71
Méthode 9.3 - ÉLIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS.....	74
Méthode 9.4 - DOSAGE DES OLIGO-ÉLÉMENTS DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (mode opératoire général).....	76
Méthode 9.5- DOSAGE DU BORE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE À L'AZOMÉTHINE-H.....	80
Méthode 9.6 - DOSAGE DU COBALT DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	84
Méthode 9.7 - DOSAGE DU CUIVRE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	87
Méthode 9.8 - DOSAGE DU FER DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	90
Méthode 9.9 - DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	93
Méthode 9.10 - DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'UN COMPLEXE AVEC LE THIOCYANATE D'AMMONIUM.....	96
Méthode 9.11 - DOSAGE DU ZINC DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	100
Méthodes 10- OLIGO-ÉLÉMENTS D'UNE TENEUR SUPÉRIEURE À 10 %.....	103
Méthode 10.1 - EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS TOTAUX.....	103
Méthode 10.2 - EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS SOLUBLES DANS L'EAU.....	106
Méthode 10.3 - ÉLIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS.....	109
Méthode 10.4 - DOSAGE DES OLIGO-ÉLÉMENTS DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (mode opératoire général).....	111

Méthode 10.5 - DOSAGE DU BORE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR TITRATION ACIDIMÉTRIQUE	115
Méthode 10.6 - DOSAGE DU COBALT DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE AVEC LE 1-NITROSO-2-NAPHTOL	119
Méthode 10.7 - DOSAGE DU CUIVRE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE TITRIMÉTRIQUE	121
Méthode 10.8 - DOSAGE DU FER DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	124
Méthode 10.9 - DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR TITRATION DU PERMANGANATE	127
Méthode 10.10 - DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE AU MOYEN DE 8-HYDROXYQUINOLÉINE	130
Méthode 10.11 - DOSAGE DU ZINC DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	133
ANNEXE V	136
A. Liste des documents à consulter par les fabricants et leurs représentants afin d'élaborer un dossier technique pour un nouveau type d'engrais à ajouter à l'annexe I du présent règlement	136
B. Normes d'accréditation concernant les laboratoires qui sont compétents pour et autorisés à fournir les services nécessaires pour contrôler la conformité des engrais CE aux exigences du présent règlement et de ses annexes.	136
FICHE D'ÉVALUATION D'IMPACT - IMPACT DE LA PROPOSITION SUR LES ENTREPRISES ET, EN PARTICULIER, SUR LES PETITES ET MOYENNES ENTREPRISES (PME)	137

MÉTHODES 3 PHOSPHORE

MÉTHODES 3.1 EXTRACTIONS

MÉTHODE 3.1.1 EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS LES ACIDES MINÉRAUX

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans les acides minéraux.

2. DOMAINE D'APPLICATION

S'applique exclusivement aux engrais phosphatés figurant à l'annexe I.

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore de l'engrais par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Acide sulfurique ($d_{20} = 1,84$ g/ml)

4.2. Acide nitrique ($d_{20} = 1,40$ g/ml)

5. APPAREILLAGE

Appareillage normal de laboratoire.

5.1. Matras de Kjeldahl d'une capacité d'au moins 500 ml ou ballon de 250 ml muni d'une canne en verre formant réfrigérant à reflux

5.2. Un ballon jaugé de 500 ml

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prélèvement

Peser, à 0,001 g près, 2,5 g de l'échantillon préparé et introduire cette prise d'essai dans le ballon de Kjeldahl.

7.2. Extractions

Ajouter 15 ml d'eau et agiter afin de mettre la substance en suspension. Ajouter 20 ml d'acide nitrique (4.2) et, prudemment, 30 ml d'acide sulfurique (4.1).

Une fois qu'une forte réaction éventuelle initiale a cessé, porter lentement le contenu du ballon à ébullition et l'y maintenir trente minutes. Laisser refroidir et ajouter ensuite, prudemment et en agitant, environ 150 ml d'eau. Porter à nouveau à ébullition pendant quinze minutes.

Refroidir complètement et transvaser le liquide quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml. Porter au volume, mélanger et filtrer sur filtre plissé sec, exempt de phosphates, en rejetant la première portion du filtrat.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

MÉTHODE 3.1.2
EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE
DANS L'ACIDE FORMIQUE À 2 % (20 g/L)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans l'acide formique à 2 % (20 g/l).

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux phosphates naturels tendres.

3. PRINCIPE

Pour différencier les phosphates naturels durs des phosphates naturels tendres, extraction du phosphore soluble dans l'acide formique dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide formique à 2 % (20 g/l)

Note

Porter 82 ml d'acide formique (concentration 98-100 %, $d_{20} = 1,22$ g/ml) à 5 l avec de l'eau distillée ou déminéralisée.

5. APPAREILLAGE

Appareillage normal de laboratoire.

5.1. Fiole jaugée de 500 ml (exemple: fiole de Stohmann)

5.2. Agitateur rotatif réglé à 35/40 tours par minute

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prélèvement

Peser, à 0,001 g près, 5 g de l'échantillon préparé et introduire cette prise d'essai dans une fiole jaugée sèche de 500 ml à col large (5.1).

7.2. Extractions

Tout en imprimant à la main un mouvement de rotation continu au flacon, ajouter de l'acide formique à 2 % (4.1) à la température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ jusqu'à environ 1 cm en dessous de la jauge et porter au volume. Boucher le flacon à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et agiter pendant trente minutes dans un agitateur rotatif, en maintenant la température à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (5.2).

Filtrer sur filtre plissé sec, exempt de phosphates, dans un récipient sec en verre. Jeter la première portion du filtrat.

7.3. Dosage

Doser l'anhydride phosphorique dans une partie aliquote du filtrat entièrement limpide, selon la méthode 3.2.

MÉTHODE 3.1.3
EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE
DANS L'ACIDE CITRIQUE À 2 % (20 g/l)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans l'acide citrique à 2 % (20 g/l).

2. DOMAINE D'APPLICATION

S'applique exclusivement au type «scories de déphosphoration» (voir annexe I A).

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore de l'engrais au moyen d'une solution d'acide citrique à 20 g/l (2 %) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Solution d'acide citrique à 2 % (20 g/l), préparée au moyen d'acide citrique pur, cristallisé ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) non effleuri

Note

Vérifier la concentration de cette solution en acide citrique en titrant 10 ml de celle-ci au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 mol/l en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Si la solution est exacte, on doit trouver 28,55 ml.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur rotatif réglé à 35/40 tours par minute

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

L'analyse s'effectue sur le produit tel quel après avoir soigneusement mélangé l'échantillon original afin d'en assurer l'homogénéité. Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prélèvement

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 5 g et l'introduire dans un récipient sec, flacon ou ballon à col suffisamment large, d'une capacité d'au moins 600 ml permettant une agitation complète.

7.2. Extractions

Ajouter 500 ± 1 ml de solution d'acide citrique à la température de 20 ± 1 °C. En introduisant les premiers ml de réactif, agiter vigoureusement à la main pour éviter la formation de grumeaux et pour empêcher toute adhérence de la substance aux parois. Boucher le récipient à l'aide d'un bouchon de caoutchouc et l'agiter dans un agitateur rotatif (5.1) pendant exactement trente minutes à la température de 20 ± 2 °C.

Filtrer immédiatement sur un filtre plissé sec, exempt de phosphates, dans un récipient de verre sec et rejeter les 20 premiers ml du filtrat. Continuer la filtration jusqu'à obtention d'une quantité de filtrat suffisante pour le dosage du phosphore proprement dit.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

MÉTHODE 3.1.4
EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE
DANS LE CITRATE D'AMMONIUM NEUTRE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais pour lesquels est prévue la solubilité dans le citrate d'ammonium neutre (voir annexe I).

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore à la température de 65° C au moyen d'une solution de citrate d'ammonium neutre (pH = 7,0) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Solution neutre de citrate d'ammoniaque (pH = 7,0)

Cette solution doit contenir par litre 185 g d'acide citrique pur, cristallisé, et doit avoir un poids spécifique de 1,09 à 20°C et un pH de 7,0.

Le réactif se prépare de la manière suivante:

issoudre 370 g d'acide citrique pur cristallisé ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) dans environ 1,5 l d'eau et porter à quasi-neutralité par l'adjonction de 345 ml de solution d'hydroxyde d'ammonium (28-29 % de NH_3). Si la concentration de NH_3 est inférieure à 28 %, ajouter la quantité correspondante plus grande de solution d'hydroxyde d'ammonium et diluer l'acide citrique dans des quantités d'eau correspondantes moins grandes.

Refroidir et porter exactement à neutralité en maintenant les électrodes d'un ph-mètre plongées dans la solution. Ajouter goutte à goutte en agitant continuellement (avec un agitateur mécanique) l'ammoniaque à 28-29 % de NH_3 jusqu'à obtenir exactement le pH de 7,0 à la température de 20°C. À ce point, porter au volume de 2 l et contrôler à nouveau le pH. Conserver le réactif dans un récipient fermé et contrôler périodiquement le pH.

5. APPAREILLAGE

5.1. Un bécher de 2 l

5.2. pH-mètre

5.3. Erlenmeyer de 200 ou 250 ml

5.4. Fioles jaugées de 500 ml et une de 2 000 ml

5.5. Bain-marie réglable par thermostat à 65°C, muni d'un agitateur convenable (voir la figure 8, pour exemple)

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Dans un erlenmeyer de 200 ou 250 ml contenant 100 ml de solution de citrate d'ammonium préalablement chauffée à 65°C, transférer 1 ou 3 g d'engrais à analyser (voir annexes I A et I B du présent règlement).

7.2. Analyse de la solution

Boucher hermétiquement l'erlenmeyer et agiter pour bien mettre l'engrais en suspension sans formation de grumeaux. Soulever un instant le bouchon pour équilibrer la pression et refermer à nouveau l'erlenmeyer. Mettre la fiole dans un bain-marie réglé pour maintenir le contenu de la fiole à 65° C exactement et la fixer à l'agitateur (voir figure 8). Pendant l'agitation, le niveau de la suspension dans la fiole doit se trouver constamment en dessous du niveau de l'eau dans le bain-marie¹. L'agitation mécanique sera réglée pour que la suspension soit complète.

Après une agitation d'une heure exactement, retirer l'erlenmeyer du bain-marie.

Refroidir immédiatement sous courant d'eau jusqu'à la température ambiante et, sans attendre, transvaser quantitativement le contenu de l'erlenmeyer dans une fiole jaugée de 500 ml à l'aide d'un jet d'eau. Porter au volume avec de l'eau, Homogénéiser. Filtrer sur un filtre plissé sec à vitesse de filtration moyenne, exempt de phosphates, dans un récipient sec, en éliminant les premières portions du filtrat (50 ml environ).

On recueillera ensuite environ 100 ml du filtrat limpide.

7.3. Dosage

Déterminer sur l'extrait ainsi obtenu le phosphate selon la méthode 3.2.

¹ À défaut d'un agitateur mécanique, on peut agiter la fiole à la main toutes les cinq minutes.

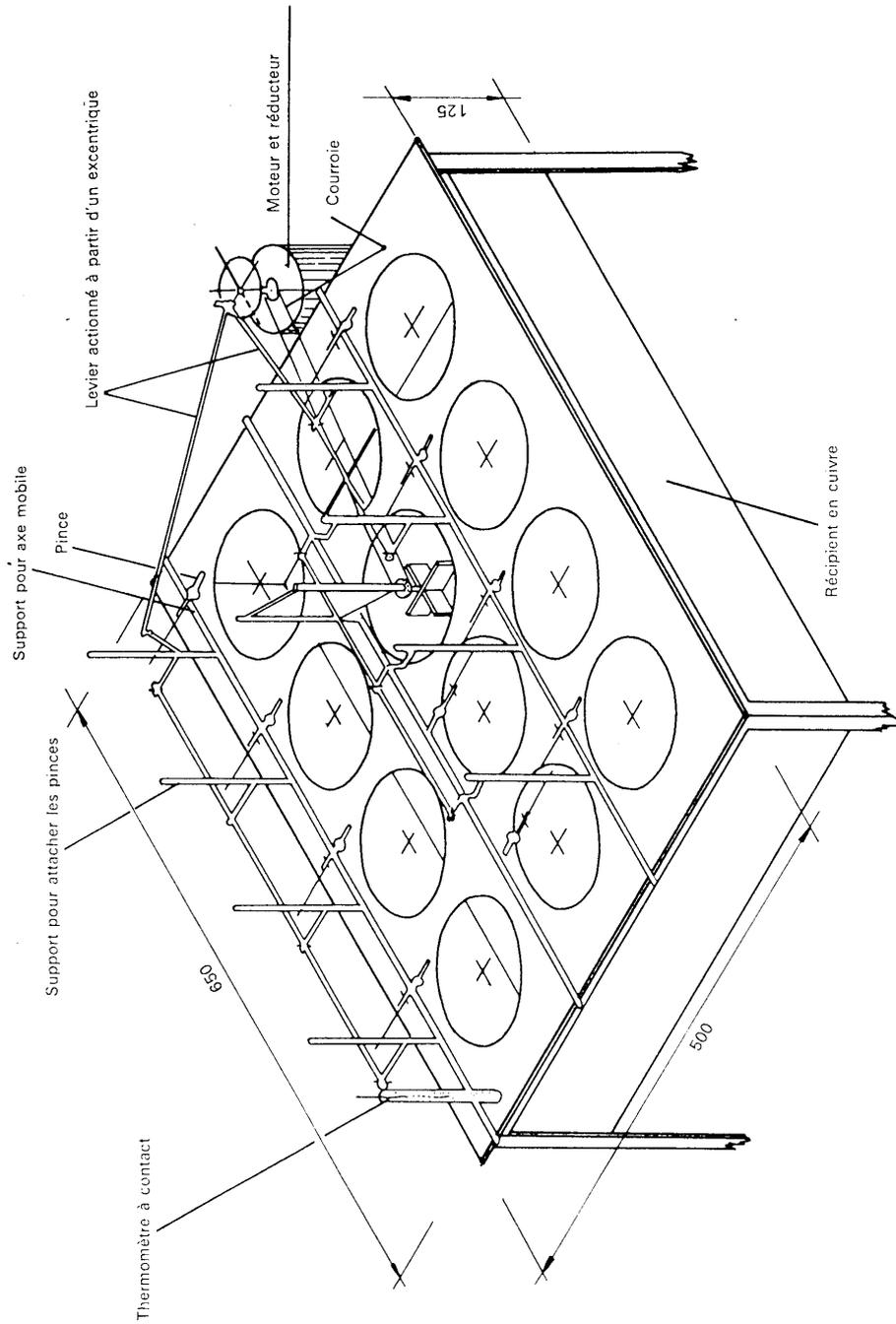


Figure 8

MÉTHODES 3.1.5
EXTRACTION PAR LE CITRATE D'AMMONIUM ALCALIN

Méthode 3.1.5.1
EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE SELON PETERMAN À 65° C

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction à chaud du phosphore soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement au phosphate bicalcique précipité dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore à la température de 65 °C au moyen d'une solution alcaline de citrate d'ammonium (Petermann) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée ayant les mêmes caractéristiques que l'eau distillée.

4.1. Solution de Petermann.

4.2. Caractéristiques

Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 173 g par l.

Ammoniaque: 42 g par l d'azote ammoniacal.

pH entre 9,4 et 9,7.

Préparation à partir du citrate biammonique

Dans une fiole jaugée de cinq litres, dissoudre 931 g de citrate biammonique (masse moléculaire 226,19) dans environ 3 500 ml d'eau. Tout en agitant et en refroidissant sous bain d'eau courante, ajouter par petites fractions de l'ammoniaque. Par exemple, pour $d_{20} = 906$ g/ml correspondant à une teneur de 20,81 % en masse d'azote ammoniacal, il faut employer 502 ml de liqueur ammoniacale. Ajuster la température à 20° C, porter au volume avec de l'eau distillée et mélanger.

Préparation à partir de l'acide citrique et de l'ammoniaque

Dans un récipient de 5 l environ, dissoudre 865 g d'acide citrique pur monohydraté dans environ 2 500 ml d'eau distillée. Placer le récipient dans un bain-marie refroidissant et ajouter par petites portions et en agitant constamment de l'ammoniaque au moyen d'un entonnoir dont le bas de la tige plonge dans la solution d'acide citrique. Par exemple, pour $d_{20} = 906$ g/ml correspondant à une teneur de 20,81 % en masse d'azote ammoniacal, il faut ajouter 1 114 ml de liqueur ammoniacale. Ajuster la température à 20° C, transvaser dans un ballon jaugé de cinq litres. Porter au trait avec de l'eau distillée et homogénéiser.

Contrôle de la teneur en azote ammoniacal

Prélever 25 ml de la solution, les introduire dans une fiole jaugée de 250 ml et porter au volume avec de l'eau distillée; homogénéiser. Prélever 25 ml de cette solution et déterminer sa teneur en azote ammoniacal suivant la méthode 2.1. Si la solution est correcte, on doit employer 15 ml de H_2SO_4 0,5 N, soit n le nombre de ml trouvés.

Si la teneur en azote ammoniacal est supérieure à 42 g/l, on pourra chasser NH_3 par un courant de gaz inerte ou par chauffage modéré pour ramener le pH à 9,7. On effectuera une deuxième vérification.

Si la teneur en azote ammoniacal est inférieure à 42 g/l, il faudrait ajouter une masse M de liqueur ammoniacale:

$$M = (42 - n \times 2.8) \times \frac{500}{20.81} \quad g$$

$$\text{soit un volume } V = \frac{M}{0.906} \quad \text{à } 20 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Si V est inférieur à 25 ml, on les ajoutera directement dans le ballon de 5 l avec un poids de $V \times 0,173$ g d'acide citrique pulvérisé.

Si V est supérieur à 25 ml, il conviendra de faire un nouveau litre de réactif dans les conditions suivantes.

Peser 173 g d'acide citrique. Les dissoudre dans 500 ml d'eau. Ajouter, avec les précautions indiquées plus haut, $225 + V \times 1 206$ ml de la liqueur ammoniacale qui a servi à préparer les 5 l de réactif. Compléter au trait avec de l'eau. Homogénéiser.

Mélanger ce litre aux 4 975 ml préparés précédemment.

5. APPAREILLAGE

5.1. Bain-marie permettant de maintenir la température à $65 \pm 1^\circ\text{C}$

5.2. Fiole jaugée de 500 ml (exemple: fiole de Stohmann)

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prélèvement

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 1 g de l'échantillon préparé et l'introduire dans la fiole jaugée de 500 ml (5.2).

7.2. Extractions

Ajouter 200 ml de solution alcaline de citrate d'ammonium (4.1). Boucher la fiole et agiter vigoureusement à la main pour éviter la formation de grumeaux et empêcher toute adhérence de la substance aux parois.

Placer la fiole dans le bain-marie réglé à 65° C et agiter toutes les cinq minutes pendant la première demi-heure. Après chaque agitation, soulever le bouchon pour équilibrer la pression. Le niveau de l'eau dans le bain-marie doit se trouver au-dessus du niveau de la solution dans le flacon. Laisser la fiole une heure encore dans le bain-marie à 65° C et agiter toutes les dix minutes. Retirer la fiole, refroidir à la température ambiante (environ 20° C), porter au volume de 500 ml avec de l'eau distillée, mélanger et filtrer sur filtre plissé sec exempt de phosphates, en rejetant la première portion du filtrat.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.1.5.2
EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE
SELON PETERMANN, À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction à froid du phosphore soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux phosphates désagrégés.

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore à une température voisine de 20° C au moyen d'une solution alcaline de citrate d'ammoniaque (Petermann) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

Voir méthode 3.1.5.1.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareillage normal de laboratoire et une fiole jaugée de 250 ml (exemple: fiole de Stohmann)

5.2. Agitateur rotatif réglé à 35/40 tours par minute

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prélèvement

Peser, à 0,001 g près, 2,5 g de l'échantillon préparé et les introduire dans la fiole jaugée de 250 ml (5.1).

7.2. Extractions

Ajouter un peu de la solution de Petermann à 20° C, agiter très vite pour éviter la formation de grumeaux et pour empêcher toute adhérence de la substance aux parois; compléter au trait avec la solution de Petermann et boucher la fiole avec un bouchon en caoutchouc.

Agiter ensuite pendant deux heures dans un agitateur rotatif (5.2). Filtrer immédiatement à travers un filtre plissé sec, exempt de phosphates, dans un récipient sec, en rejetant la première portion du filtrat.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.1.5.3
EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE
DANS LE CITRATE D'AMMONIUM ALCALIN DE JOULIE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium alcalin de Joulie.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais phosphatés simples ou composés dont l'anhydride phosphorique se trouve sous forme aluminocalcique.

3. PRINCIPE

Extraction à une température voisine de 20° C, dans des conditions bien définies et, éventuellement, en présence d'oxine, par une solution alcaline de citrate d'ammonium de spécification définie.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Solution alcaline de citrate d'ammonium selon Joulie

Cette solution renferme 400 g d'acide citrique et 153 g de NH₃ par litre. Sa teneur en ammoniac libre est voisine de 55 g/l. Elle peut être préparée suivant l'une des techniques ci-dessous.

4.1.1. Dans une fiole jaugée de 1 l munie d'un bouchon, dissoudre 400 g d'acide citrique pur (C₆H₈O₇ · H₂O) dans environ 600 ml d'ammoniaque (d₂₀ = 0,925 soit 200 g de NH₃ au litre). L'acide citrique est apporté par des ajouts successifs de 50 à 80 g et en refroidissant pour que la température maximale ne dépasse pas 50° C. Compléter le volume à 1 000 ml avec l'ammoniaque.

4.1.2. Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 432 g de citrate biammonique pur (C₆H₁₄N₂O₇) dans 300 ml d'eau. Ajouter 440 ml d'ammoniaque (d₂₀ = 0,925 g/ml). Compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau.

Note

Vérification de la teneur en ammoniac total.

Prélever 10 ml de la solution de citrate. Les placer dans une fiole de 250 ml. Amener au volume avec de l'eau distillée. Prélever 25 ml et déterminer l'azote ammoniacal selon la méthode 2.1.

1 ml de H₂SO₄ 0,5 mol/l = 0,008516 g de NH₃

Dans ces conditions, le réactif est considéré comme correct lorsque le nombre de ml trouvé lors de la titration est compris entre 17,7 et 18.

Sinon, on doit ajouter 4,25 ml d'ammoniaque (d₂₀ = 0,925 g/l) par 0,1 ml en dessous des 18 ml indiqués ci-dessus.

4.2. Hydroxy-8-quinoléine (oxine) en poudre

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareillage normal de laboratoire et petit mortier en verre ou en porcelaine avec son pilon

5.2. Fioles jaugées de 500 ml

5.3. Un ballon jaugé de 1 000 ml

5.4. Agitateur rotatif réglé à 35/40 tours par minute

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prélèvement

Placer 1 g d'engrais préparé, pesé à 0,0005 g près, dans un petit mortier. Ajouter une dizaine de gouttes de citrate (4.1) pour l'humecter et désagréger très soigneusement avec le pilon.

7.2. Extractions

Ajouter 20 ml de citrate d'ammonium (4.1) et délayer cette pâte dans ce liquide. Laisser reposer une minute environ.

Verser le liquide dans la fiole jaugée de 500 ml en évitant d'entraîner les parties qui auraient pu échapper à la désagrégation humide précédente. Ajouter 20 ml de citrate (4.1) au résidu, délayer comme ci-dessus et verser le liquide dans la fiole graduée. Recommencer quatre fois l'opération de façon que tout le produit soit entraîné dans la fiole à la fin de la cinquième opération. La quantité totale de citrate utilisée pour ces opérations doit être d'environ 100 ml.

Rincer le mortier et le pilon au-dessus de la fiole jaugée avec 40 ml d'eau distillée.

La fiole bouchée est agitée mécaniquement pendant trois heures (5.4).

Laisser reposer de quinze à seize heures, reprendre l'agitation dans les mêmes conditions pendant trois heures. La température pendant toute l'opération est maintenue à 20 ± 2° C.

Ajuster au trait avec de l'eau distillée. Filtrer sur filtre sec, rejeter les premières portions du filtrat et recueillir le filtrat clair dans un flacon sec.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

8. ANNEXE

L'emploi d'oxine rend possible l'application de cette méthode aux engrais contenant du magnésium. Cet emploi est recommandé lorsque le rapport des teneurs en magnésium et en anhydride phosphorique est supérieur à 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0,03$). Dans ce cas, ajouter 3 g d'oxine à la prise d'essai humectée. L'emploi d'oxine en l'absence de magnésium n'est d'ailleurs pas de nature à perturber ultérieurement le dosage. En l'absence certaine de magnésium, il est cependant possible de ne pas utiliser d'oxine.

MÉTHODE 3.1.6 EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS L'EAU

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans l'eau.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais, y compris les engrais composés, pour lesquels est prévue la détermination du phosphore.

3. PRINCIPE

Extraction dans l'eau au moyen d'une agitation au culbuteur dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

Eau distillée ou déminéralisée.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fiole jaugée de 500 ml (exemple: fiole de Stohmann)

5.2. Agitateur rotatif réglé à 35/40 tours par minute

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 5 g de l'échantillon préparé et les introduire dans la fiole jaugée de 500 ml (5.1).

7.2. Extraction

Ajouter à la fiole 450 ml d'eau dont la température doit être comprise entre 20 et 25° C.

Agiter à l'agitateur rotatif (5.2) pendant trente minutes.

Ajuster ensuite au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser soigneusement par agitation et filtrer à travers un filtre plissé sec exempt de phosphate dans un récipient sec.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

MÉTHODE 3.2
DOSAGE DU PHOSPHORE EXTRAIT
(Méthode gravimétrique au phosphomolybdate de quinoléine)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage du phosphore dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les extraits d'engrais² servant à la détermination des différentes formes du phosphore.

3. PRINCIPE

Après une éventuelle hydrolyse des formes de phosphore autres que les orthophosphates, les ions orthophosphatés sont précipités en milieu acide sous forme de phosphomolybdate de quinoléine.

Après filtration et lavage, le précipité est séché à 250° C et pesé.

Dans les conditions indiquées, aucune action perturbatrice n'est exercée par des composés susceptibles de se présenter dans la solution (acides minéraux et organiques, ions ammonium, silicates solubles, etc.) si l'on utilise pour précipitation un réactif à base de molybdate de sodium ou de molybdate d'ammonium.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Acide sulfurique concentré ($d_{20} = 1,40\text{g/ml}$)

4.2. Préparation du réactif

4.2.1. Préparation du réactif à base de molybdate de sodium

Solution A: dissoudre 70 g de molybdate de sodium (bihydraté) pour analyse dans 100 ml d'eau distillée.

Solution B: dissoudre 60 g d'acide citrique pur monohydraté dans 100 ml d'eau distillée et ajouter 85 ml d'acide nitrique concentré (4.1).

Solution C: ajouter, en agitant, la solution A à la solution B pour obtenir la solution C.

² Phosphore soluble dans les acides minéraux, phosphore soluble dans l'eau, phosphore soluble dans des solutions de citrate d'ammonium, phosphore soluble dans l'acide citrique à 2 % et phosphore soluble dans l'acide formique à 2 %.

Solution D: à 50 ml d'eau distillée, ajouter 35 ml d'acide nitrique concentré (4.1) puis 5 ml de quinoléine pure fraîchement distillée. Ajouter cette solution à la solution C, homogénéiser avec soin et laisser reposer une nuit dans l'obscurité. Ce délai passé, compléter à 500 ml avec de l'eau distillée, homogénéiser à nouveau et filtrer sur entonnoir filtrant (voir point 5.6).

4.2.2. Préparation du réactif à base de molybdate d'ammonium

Solution A: dissoudre 100 g de molybdate d'ammonium pour analyse, en chauffant doucement et en agitant de temps à autre dans 300 ml d'eau distillée.

Solution B: dissoudre 120 g d'acide citrique pur monohydraté dans 200 ml d'eau distillée, ajouter 170 ml d'acide nitrique concentré (4.1).

Solution C: à 70 ml d'acide nitrique concentré (4.1), ajouter 10 ml de quinoléine pure fraîchement distillée.

Solution D: verser lentement, en agitant bien, la solution A dans la solution B. Après avoir homogénéisé avec soin, ajouter la solution C à ce mélange et compléter à 1 l. Laisser reposer pendant deux jours à l'obscurité et filtrer sur entonnoir filtrant (voir point 5.6).

Les réactifs 4.2.1 et 4.2.2 sont d'application équivalente; tous deux doivent être conservés à l'obscurité dans des flacons en polyéthylène hermétiques.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareillage normal de laboratoire et un erlenmeyer de 500 ml à col large

5.2. Pipettes de précision étalonnées de 10, 25 et 50 ml

5.3. Creuset filtrant de porosité de 5 à 20 μ

5.4. Fiole pour filtration sous vide

5.5. Étuve, réglable à 250 ± 10 °C

5.6. Entonnoir filtrant à verre fritté de porosité de 5 à 20 μ

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Prélèvement de la solution

Prélever à l'aide d'une pipette de précision une partie aliquote de l'extrait d'engrais (voir tableau 2) contenant 0,010 g environ de P_2O_5 et l'introduire dans un erlenmeyer de 500 ml. Ajouter 15 ml d'acide nitrique concentré³ (4.1) et diluer avec de l'eau jusqu'à 100 ml environ.

³ Vingt et un ml, lorsque la solution à précipiter contient plus de 15 ml de solution de citrate (citrate neutre, citrate alcalin de Petermann ou de Joulie).

Tableau 2
Détermination des parties aliquotes des solutions de phosphate

% P ₂ O ₅ dans L'ENGRAIS	% P dans L'ENGRAIS	PRISE D'ESSAI POUR LES ANALYSES (g)	DILUTION (à ml)	PRISE D'ESSAI (ml)	DILUTION (à ml)	PRÉLEVEMENT POUR LA PRÉCIPITATION (ml)	FACTEUR «F» DE CONVERSION DU PHOSPHOMOLYBDATE DE QUINOLÉINE EN % P ₂ O ₅	FACTEUR «F» DE CONVERSION DU PHOSPHOMOLYBDATE DE QUINOLÉINE EN % P
5-10	2.2 – 4.4 {	1	500	-	-	50	32,074	13,984
		5	500	-	-	10	32,074	13,984
10-25	4.4 – 11.0 {	1	500	-	-	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	+ 11 {	1	500	-	-	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

6.2. Hydrolyse

Si l'on craint la présence de métaphosphates, de pyrophosphates ou de polyphosphates dans la solution, on effectue une hydrolyse de la façon suivante.

Porter le contenu de l'erlenmeyer à douce ébullition et maintenir celle-ci jusqu'à ce que l'hydrolyse soit complète (en général une heure). On veillera, en utilisant par exemple un système de réfrigération à reflux, à éviter des pertes par projection ainsi qu'une évaporation excessive qui ferait diminuer le volume initial de plus de moitié. En fin d'hydrolyse, rétablir le volume initial avec de l'eau distillée.

6.3. Tarage du creuset

Sécher le creuset filtrant (5.3) pendant quinze minutes dans l'étuve réglée à $250 \pm 10^\circ\text{C}$. Le tarer après refroidissement dans un dessiccateur.

6.4. Précipitation

La solution acide contenue dans l'erlenmeyer est chauffée à début d'ébullition, puis on procède à la précipitation du phosphomolybdate de quinoléine en ajoutant goutte à goutte et en agitant continuellement 40 ml du réactif précipitant (4.2.1 ou 4.2.2)⁴. Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie bouillant pendant quinze minutes en agitant de temps à autre. On peut filtrer immédiatement ou après refroidissement.

6.5. Filtration et lavage

Filtrer sous vide en décantant. Laver le précipité dans l'erlenmeyer avec 30 ml d'eau. Décanter et filtrer la solution. Recommencer cinq fois cette opération. Transférer quantitativement le reste du précipité dans le creuset par jets de pissette. Laver quatre fois avec 20 ml d'eau au total en ne rajoutant l'eau de lavage qu'après filtration pratiquement complète. Essorer à fond le précipité.

6.6. Séchage et pesée

Essuyer l'extérieur du creuset avec un papier filtre. Placer ce creuset dans une étuve (5.5) et le maintenir jusqu'à ce que sa masse reste constante, à une température de 250°C (en général, quinze minutes); laisser refroidir dans le dessiccateur à la température ambiante et peser rapidement.

6.7. Essai à blanc

Pour chaque série de déterminations, effectuer un essai à blanc en employant uniquement les réactifs et les solvants dans les proportions utilisées pour l'extraction (solution de citrate, etc.) et en tenir compte dans le calcul du résultat final.

⁴ Pour précipiter des solutions de phosphate contenant plus de 15 ml de solution de citrate (neutre, de Petermann ou de Joulie) et qui ont été acidifiées avec 21 ml d'acide nitrique concentré (voir note pour 6.1), utiliser 80 ml de réactif.

6.8. Vérification

Effectuer la détermination sur une partie aliquote d'une solution aqueuse de phosphate monopotassique pour analyse, partie aliquote contenant 0,010 g de P_2O_5 .

7. EXPRESSION DU RÉSULTAT

Si l'on utilise les prises d'essai et les dilutions indiquées dans le tableau 2, la formule qui s'applique est la suivante:

$$\% \text{ P de l'engrais} = (A - a) F'$$

ou

$$\% P_2O_5 \text{ de l'engrais} = (A - a) F$$

où

A = masse, en grammes, du phosphomolybdate de quinoléine,

a = masse, en grammes, du phosphomolybdate de quinoléine obtenu dans l'essai à blanc,

F et F' = facteurs appropriés des deux dernières colonnes du tableau 2.

Avec des prises d'essai et des dilutions différentes de celles du tableau 2, la formule qui s'applique est la suivante:

$$\% \text{ P de l'engrais} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

ou

$$\% P_2O_5 \text{ de l'engrais} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

où

f et f' = facteur de transformation du phosphomolybdate de quinoléine en $P_2O_5 = 0,032074$, (f)
ou en P = 0,013984 (f'),

D = facteur de dilution,

M = masse, en grammes, de l'échantillon analysé.

MÉTHODE 4 POTASSIUM

MÉTHODE 4.1 DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN POTASSIUM SOLUBLE DANS L'EAU

1. OBJET

La présente méthode a pour objet une détermination de la teneur en potassium soluble dans l'eau.

2. DOMAINE D'APPLICATION

Tous les engrais potassiques figurant à l'annexe I.

3. PRINCIPE

Le potassium de l'échantillon à analyser est mis en solution dans l'eau. Après élimination ou fixation des substances qui peuvent gêner le dosage, le potassium est précipité en milieu faiblement alcalin, sous forme de tétraphénylborate de potassium.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Formaldéhyde.

Solution limpide à 25-35 % de formaldéhyde

4.2. Chlorure de potassium pour analyse

4.3. Solution d'hydroxyde de sodium: 10 mol/l

On veillera à n'employer que de l'hydroxyde de sodium pour analyse, exempt de potassium.

4.4. Solution d'indicateur

Dissoudre 0,5 g de phénolphthaléine dans l'éthanol à 90% et porter au volume de 100 ml.

4.5. Solution d'EDTA

Dissoudre 4 g du sel disodique dihydraté de l'acide éthylènediaminetétraacétique dans l'eau, dans un ballon jaugé de 100 ml. Amener au volume et homogénéiser.

Conserver le réactif dans un récipient en plastique.

4.6. Solution de TPBS

Dissoudre, dans 480 ml d'eau, 32,5 g de tétraphénylborate de sodium, ajouter 2 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) et 20 ml d'une solution de chlorure de magnésium (100 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ par litre).

Agiter pendant quinze minutes et filtrer sur filtre sans cendre à filtration lente.

Conserver ce réactif dans un récipient en plastique.

4.7. Liqueur de lavage

Diluer 20 ml de la solution TPBS (4.6) à 1 000 ml avec de l'eau.

4.8. Eau de brome

Solution saturée de brome dans l'eau.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fioles jaugées de 1 000 ml

5.2. Bécher de 250 ml

5.3. Creusets filtrants de porosité de 5 à 20 μ

5.4. Étuve, réglable à 120 ± 10 °C

5.5. Dessiccateur

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

Dans le cas des sels potassiques, la finesse de mouture de l'échantillon doit être telle que la prise d'essai soit bien représentative; il est recommandé pour ces produits de s'en tenir à ce qui est prescrit à la méthode 1 point 6 sous a).

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, une quantité de 10 g de l'échantillon préparé (5 g pour les sels de potasse contenant plus de 50 % d'oxyde de potassium). Introduire cette prise d'essai dans un bécher de 600 ml avec environ 400 ml d'eau.

Porter à ébullition et laisser bouillir pendant trente minutes. Refroidir, transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 1 000 ml, porter au volume, homogénéiser et filtrer dans un récipient sec. Rejeter les 50 premiers ml de filtrat (voir au point 7.6 la note concernant le mode opératoire).

7.2. Préparation de la partie aliquote en vue de la précipitation

Prélever à la pipette une partie aliquote du filtrat contenant de 0,025 à 0,050 g de potassium (voir tableau 3) et la placer dans un bécher de 250 ml. Compléter éventuellement avec de l'eau à 50 ml.

Pour éviter d'éventuelles interférences, ajouter 10 ml de la solution d'EDTA (4.5), quelques gouttes de solution de phénolphthaléine (4.4) et, en agitant, goutte à goutte de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'à coloration rouge, et finalement quelques gouttes d'hydroxyde de sodium en excès (généralement 1 ml d'hydroxyde de sodium suffit pour la neutralisation et l'excès).

Pour éliminer la majeure partie de l'ammoniac (voir au point 7.6 la note concernant le mode opératoire sous b)), faire bouillir doucement pendant quinze minutes.

Ajouter, si nécessaire, de l'eau jusqu'au volume de 60 ml.

Porter la solution à ébullition, retirer le bécher du feu et ajouter 10 ml de formol (4.1). Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine et, si nécessaire, encore quelques gouttes d'hydroxyde de sodium jusqu'à coloration rouge bien marquée. Placer le bécher recouvert d'un verre de montre pendant quinze minutes dans un bain-marie bouillant.

7.3. Tarage du creuset

Sécher le creuset filtrant (voir le point 5 «Appareillage») à masse constante (quinze minutes environ) dans l'étuve (5.4) réglée à 120°C.

Laisser refroidir le creuset dans un dessiccateur et le tarer.

7.4. Précipitation

Retirer le bécher du bain-marie et, tout en agitant, ajouter goutte à goutte 10 ml de la solution de TPBS (4.6). Cette addition s'effectue en deux minutes environ. Attendre au moins dix minutes avant de filtrer.

7.5. Filtration et lavage

Filtrer sous vide sur le creuset taré, rincer le bécher avec le liquide de lavage (4.7), laver le précipité trois fois avec le liquide de lavage (environ 60 ml au total) et deux fois avec 5 à 10 ml d'eau.

Essorer à fond le précipité.

7.6. Séchage et pesée

Essuyer l'extérieur du creuset avec un papier filtre. Placer le creuset avec son contenu dans l'étuve pendant une heure et demie à une température effective de 120° C. Laisser refroidir dans un dessiccateur à la température ambiante et peser rapidement.

Note concernant le mode opératoire

- a) Si le filtrat est de coloration sombre, prélever à la pipette une partie aliquote contenant au maximum 0,10 g de K_2O dans un ballon jaugé de 100 ml, ajouter de

l'eau de brome et porter à ébullition pour éliminer l'excès de brome. Après refroidissement, porter au volume, filtrer et doser le potassium dans une partie aliquote du filtrat.

- b) Dans le cas où l'azote ammoniacal est absent ou n'est présent qu'en faible quantité, on peut se dispenser de faire bouillir pendant quinze minutes.

7.7. Parties aliquotes à prélever et facteurs de conversion

Tableau 3
Pour la méthode 4

% K ₂ O dans l'engrais	% K dans l'engrais	Prise d'essai (g)	Prélèvement de la solution d'extraction pour la dilution (ml)	Dilution (à ml)	Partie aliquote à prélever pour la précipitation (ml)	Facteur de conversion «F»	Facteur de conversion «F'»
						$\frac{\% K_2O}{g \text{ TPBK}}$	$\frac{\% K}{g \text{ TPBK}}$
5-10	4,2 – 8,3	10	-	-	50	26,280	21,812
10-20	8,3 – 16,6	10	-	-	25	52,560	43,624
20-50	16,6 – 41,5	10	soit -	250	10	131,400	109,060
			ou 50		50	131,400	109,060
plus de 50	plus de 41,5	5	soit -	250	10	262,800	218,120
			ou 50		50	262,800	218,120

7.8. Essai à blanc

Pour chaque série de déterminations, effectuer un essai à blanc en employant uniquement les réactifs dans les proportions utilisées dans l'analyse et en tenir compte dans le calcul du résultat final.

7.9. Essai de contrôle

Effectuer, en vue du contrôle de la technique analytique, une détermination sur une partie aliquote d'une solution aqueuse de chlorure de potassium, partie aliquote contenant au maximum 40 mg de K₂O.

8. EXPRESSION DU RÉSULTAT

Si on utilise les prises d'essai et les dilutions indiquées au tableau 3, la formule qui s'applique est la suivante:

$$\% K_2O \text{ de l'engrais} = (A - a) F$$

ou

$$\% K \text{ de l'engrais} = (A - a) F'$$

où

A = masse, en grammes, de TPBK,

a = masse, en grammes, de TPBK obtenu après l'essai à blanc,

F et F' = facteurs (voir tableau 3).

Avec des prises d'essai et des dilutions différentes de celles du tableau 3, la formule qui s'applique est la suivante:

$$\text{K}_2\text{O de l'engrais} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

ou

$$\text{K de l'engrais} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

où

f = facteur de conversion du TPBK en K_2O = 0,1314,

f' = facteur de conversion du TPBK en K = 0,109,

D = facteur de dilution,

M = masse, en grammes, de la pesée d'essai.

MÉTHODE 5

Pas d'élément

MÉTHODE 6 CHLORE

MÉTHODE 6.1 DÉTERMINATION DU CHLORE EN L'ABSENCE DE MATIÈRES ORGANIQUES

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination du chlore des chlorures en l'absence de matières organiques.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais exempts de matières organiques.

3. PRINCIPE

Les chlorures, dissous dans l'eau, sont précipités en milieu acide par une solution titrée de nitrate d'argent en excès. L'excès est titré par une solution de sulfocyanure d'ammonium en présence de sulfate ferri-ammonique (méthode Volhard).

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou complètement déminéralisée, exempte de chlorures.

4.1. Nitrobenzène pour analyse ou éther éthylique

4.2. Acide nitrique: 10 mol/l

4.3. Solution d'indicateur

Dissoudre 40 g de sulfate ferri-ammonique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau et compléter à 1 000 ml.

4.4. Liqueur titrée de nitrate d'argent: 0,1 mol/l

Préparation

Comme ce sel est hygroscopique et ne peut pas être desséché sans risques de décomposition, il est conseillé de peser environ 9 g; dissoudre dans l'eau et porter au volume d'un litre. Ramener au titre 0,1 mol/l par des titrations avec la solution de AgNO_3 0,1 mol/l.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur rotatif réglé à 35/40 tours par minute

5.2. Burettes

5.3. Un ballon jaugé de 500 ml

5.4. Fiole conique (erlenmeyer) de 250 ml

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai et préparation de la solution

Introduire 5 g de l'échantillon, pesé à 0,001 g près, dans une fiole jaugée de 500 ml et ajouter 450 ml d'eau. Agiter pendant une demi-heure au culbuteur (5.1), compléter au volume de 500 ml avec de l'eau distillée, homogénéiser et filtrer dans un bécher.

7.2. Dosage

Prélever une partie aliquote du filtrat ne contenant pas plus de 0,150 g de chlore, par exemple 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) ou 100 ml (1 g). Si on a prélevé une quantité inférieure à 50 ml, il y a lieu de porter au volume de 50 ml avec de l'eau distillée.

Ajouter 5 ml d'acide nitrique 10 mol/l (4.2), 20 ml de solution d'indicateur (4.3) et deux gouttes de liqueur titrée de sulfocyanure d'ammonium (ce dernier réactif est prélevé de la burette qui a été ajustée à zéro à cet effet).

Ajouter ensuite à la burette de la liqueur titrée de nitrate d'argent (4.4) jusqu'au moment où il y a un excès de 2 à 5 ml. Ajouter 5 ml de nitrobenzène ou 5 ml d'éther éthylique (4.1) et bien agiter afin d'agglutiner le précipité. Titrer l'excès de nitrate d'argent avec le sulfocyanure d'ammonium 0,1 mol/l (4.5) jusqu'à apparition d'une couleur jaune-brun qui persiste après une légère agitation.

Note

Le nitrobenzène ou l'éther éthylique (mais surtout le nitrobenzène) protègent le chlorure d'argent contre la réaction avec les ions de sulfocyanure. De cette façon, on obtient un virage très net.

7.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions et en tenir compte dans le calcul du résultat final.

7.4. Essai de contrôle

Préalablement aux dosages, contrôler l'exécution correcte de la technique en utilisant une solution fraîchement préparée de chlorure de potassium telle que celle-ci contienne une quantité connue de l'ordre de 100 mg de Cl.

8. EXPRESSION DU RÉSULTAT

Exprimer le résultat de l'analyse en pourcentage en chlore contenu dans l'échantillon tel qu'il a été reçu en vue de l'analyse.

Calculer le pourcentage en chlore (Cl) par la formule:

$$\% \text{ chlore} = 0.003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

où

V_z = nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1 mol/l,

V_{cz} = nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1 mol/l utilisés lors de l'essai à blanc,

V_a = nombre de millilitres de sulfocyanure d'ammonium 0,1 mol/l,

V_{ca} = nombre de millilitres de sulfocyanure d'ammonium 0,1 mol/l utilisés lors de l'essai à blanc,

M = matière contenue dans la partie aliquote (7.2), en grammes.

MÉTHODES 7 FINESSE DE MOUTURE

MÉTHODE 7.1 DÉTERMINATION DE LA FINESSE DE MOUTURE (PROCÉDÉ À SEC)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination de la finesse de mouture à sec.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux engrais CE pour lesquels est prévue l'indication de la finesse aux tamis de maille 0,630 mm et 0,160 mm.

3. PRINCIPE

Par tamisage mécanique, on détermine les quantités de produit de granulométrie supérieure à 0,630 mm et comprise entre 0,160 et 0,630 mm et on calcule les pourcentages de finesse de mouture.

4. APPAREILLAGE

4.1. Appareil mécanique à tamiser

4.2. Tamis à ouverture de mailles respectivement de 0,160 et 0,630 mm des séries normalisées de 20 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur et avec fond correspondant

5. MODE OPÉRATOIRE

Peser 50 g de matière, à 50 mg près. Adapter les deux tamis et le fond à l'appareil à tamiser (4.1), le tamis à plus grandes mailles étant placé au-dessus. Placer la prise d'essai sur le tamis supérieur. Tamiser pendant dix minutes et écarter la fraction recueillie sur le fond. Remettre l'appareil en marche et vérifier, après une minute, si la quantité recueillie sur le fond pendant ce temps n'est pas supérieure à 250 mg, sinon répéter l'opération (chaque fois une minute). Peser séparément les refus des deux tamis.

6. EXPRESSION DU RÉSULTAT

$$\% \text{ finesse au tamis de } 0,630 \text{ mm} = (50 - M_1) \times 2$$

$$\% \text{ finesse au tamis de } 0,160 \text{ mm} = [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$$

où

M_1 = masse de refus au tamis de 0,630 mm, en grammes.

M_2 = masse de refus au tamis de 0,160 mm, en grammes.

Le refus au tamis de 0,630 mm ayant déjà été éliminé.

Les résultats sont arrondis à l'unité la plus proche.

MÉTHODE 7.2
**DÉTERMINATION DE LA FINESSE
DE MOUTURE DES PHOSPHATES NATURELS TENDRES**

1. OBJET

La présente méthode a pour objet de fixer une méthode de détermination de la finesse de mouture des phosphates naturels tendres.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux phosphates naturels tendres.

3. PRINCIPE

Étant donné l'extrême finesse qu'il convient de déterminer, le tamisage effectué à sec est difficile à pratiquer car les particules les plus fines tendent à s'agglomérer en grumeaux. C'est pourquoi, par convention, on recourt au tamisage par voie humide.

4. RÉACTIFS

Solution d'hexamétaphosphate de sodium à 1 %

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Tamis d'ouverture de maille de respectivement 0,063 et 0,125 mm des séries de 20 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, normalisées et à fond correspondant**
- 5.2. Entonnoir en verre de 20 cm de diamètre sur un support**
- 5.3. Bêchers de 250 ml**
- 5.4. Étuve de dessiccation**

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Prise d'essai

Peser 50 g de matière, à 50 mg près. Laver à l'eau les deux faces des tamis et emboîter le tamis d'ouverture de 0,125 mm dans le tamis de 0,063 mm.

6.2. Mode opératoire

Placer la prise d'essai sur le tamis supérieur. Tamiser sous un faible jet d'eau froide (on peut utiliser de l'eau ordinaire) jusqu'à ce que celle-ci passe à peu près limpide. On veillera à ce que le débit du jet soit tel que le tamis inférieur ne se remplisse pas d'eau.

Lorsque le refus sur le tamis supérieur paraîtra à peu près constant, disjoindre ce tamis, qui sera posé, en attente, sur le fond.

Continuer le tamisage humide du tamis inférieur pendant quelques minutes, jusqu'à ce que l'eau passe à peu près limpide.

Réajuster le tamis de 0,125 mm dans le tamis de 0,063 mm. Transférer le dépôt éventuel du fond sur le tamis supérieur et reprendre le tamisage sous faible jet d'eau jusqu'à ce que celle-ci soit redevenue à peu près limpide.

Transférer quantitativement chacun des refus dans un béccher différent, en s'aidant de l'entonnoir. Les remettre en suspension en remplissant les bécchers d'eau. Après environ une minute de repos, décanter en éliminant le plus d'eau possible.

Placer les bécchers à l'étuve à 150° C pendant deux heures.

Laisser refroidir, détacher les refus à l'aide d'un pinceau et les peser.

7. EXPRESSION DU RÉSULTAT

Les résultats des calculs sont arrondis à l'unité la plus proche.

$$\text{Finesse \% au tamis de 0,125 mm} = (50 - M_1) \times 2$$

$$\text{Finesse \% au tamis de 0,063 mm} = [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$$

où

M_1 = masse de refus au tamis de 0,125 mm, en grammes

M_2 = masse de refus au tamis de 0,063 mm, en grammes.

8. REMARQUES

Au cas où, à la fin du tamisage sous l'eau, on constaterait la présence de grumeaux sur l'un des tamis, il conviendrait de recommencer l'analyse de la façon suivante.

Verser lentement et en agitant 50 g de l'échantillon dans un flacon d'environ 1 l contenant 500 ml de la solution d'hexamétaphosphate de sodium. Boucher hermétiquement le flacon et agiter vigoureusement à la main pour détruire les grumeaux. Transférer toute la suspension sur le tamis supérieur en ayant soin de laver le flacon. Continuer l'analyse comme au point 6.2.

MÉTHODES 8 ÉLÉMENTS SECONDAIRES

MÉTHODE 8.1

EXTRACTION DU CALCIUM TOTAL, DU MAGNÉSIUM TOTAL, DU SODIUM TOTAL ET DU SOUFRE TOTAL PRÉSENT SOUS FORME DE SULFATE

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour l'extraction du calcium total, du magnésium total, du sodium total, ainsi que pour l'extraction du soufre total présent sous forme de sulfate, de manière à n'opérer, autant que possible, qu'une seule extraction en vue de la détermination de chacun de ces éléments.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux engrais CE pour lesquels est prévue, dans le présent règlement, la déclaration du calcium total, du magnésium total, du sodium total et du soufre total présent sous forme de sulfate.

3. PRINCIPE

Mise en solution dans l'acide chlorhydrique dilué porté à ébullition.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique dilué

Un volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et un volume d'eau.

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Les extractions du calcium, du magnésium et du sodium et du soufre des sulfates seront effectuées sur une prise d'essai de 5 g, pesée à 1 mg près.

Toutefois, lorsque l'engrais contient plus de 15 % de soufre (S), soit 37,5 % de SO_3 , et plus de 18,8 % de calcium (Ca) soit 26,3 % de CaO, l'extraction du calcium et du soufre sera faite sur une prise d'essai de 1 g, pesée à 1 mg près. Placer la prise d'essai dans un bécher de 600 ml.

7.2. Mise en solution

Ajouter environ 400 ml d'eau, et 50 ml d'acide chlorhydrique dilué (4.1), par petites portions et avec précaution si le produit renferme une quantité importante de carbonates. Porter à l'ébullition et maintenir trente minutes. Laisse refroidir en agitant de temps en temps. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml. Porter au volume par addition d'eau. Homogénéiser par retournements. Filtrer sur filtre sec, dans un récipient sec. Rejeter les premières portions. L'extrait doit être parfaitement limpide. Boucher le récipient si le filtrat n'est pas utilisé immédiatement.

MÉTHODE 8.2
**EXTRACTION DU SOUFRE TOTAL
PRÉSENT SOUS DIFFÉRENTES FORMES**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour l'extraction du soufre total contenu dans les engrais sous forme élémentaire et/ou sous différentes formes.

2. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux engrais CEE pour lesquels est prévue dans le présent règlement la déclaration du soufre total lorsque cet élément est présent sous différentes formes (élémentaire, thiosulfate, sulfite, sulfate).

3. PRINCIPE

Transformation en milieu alcalin concentré du soufre élémentaire en polysulfures et thiosulfate, suivie d'une oxydation de ceux-ci et des sulfites éventuellement présents par le peroxyde d'hydrogène. Les différentes formes de soufre sont ainsi amenées à l'état de sulfate que l'on dose par précipitation du sulfate de baryum (méthode 8.9).

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique dilué:

Un volume d'acide chlorhydrique (densité = 1,18) et un volume d'eau.

4.2. Solution d'hydroxyde de sodium 30 % minimum de NaOH (densité = 1,33)

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % en masse.

4.4. Chlorure de baryum $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, solution aqueuse à 122 g/l.

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Peser à 1 mg près une quantité d'engrais contenant entre 80 et 350 mg de soufre (S) soit 200 à 875 mg de SO₃.

Dans le cas général ($S < 15\%$), peser 2,5 g. Placer la prise d'essai dans un bécher de 400 ml.

7.2. Oxydation

Ajouter 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.2) puis 20 ml d'eau. Couvrir avec le verre de montre. Porter à l'ébullition cinq minutes sur la plaque chauffante (5.1). Retirer de la plaque. Rassembler avec un jet d'eau bouillante le soufre adhérant aux parois du bécher et amener à l'ébullition. Maintenir l'ébullition pendant vingt minutes. Laisser refroidir.

Ajouter le peroxyde d'hydrogène (4.3) par 2 ml à la fois jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction visible. En général, 6 à 8 ml de peroxyde d'hydrogène sont nécessaires. Laisser l'oxydation se poursuivre à froid pendant une heure. Puis porter à l'ébullition et la maintenir pendant une demi-heure. Laisser refroidir.

7.3. Préparation de la solution à analyser

Ajouter environ 50 ml d'eau et 50 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.1).

- *Si la teneur en soufre (S) est inférieure à 5 %:*
Filtrer en recueillant la solution dans un bécher de 600 ml. Laver le résidu sur filtre plusieurs fois à l'eau froide. À la fin du lavage, vérifier l'absence de sulfate sur les dernières gouttes du filtrat à l'aide d'une solution de chlorure de baryum (4.4). Le filtrat doit être parfaitement limpide. Le dosage des sulfates sera fait sur la totalité du filtrat selon la méthode 8.9.
- *Si la teneur en soufre (S) est d'au moins 5 %:*
Transvaser quantitativement le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 250 ml. Amener au volume avec de l'eau. Homogénéiser par retournements. Filtrer sur filtre sec dans un récipient sec. Le filtrat doit être parfaitement limpide. Boucher si la solution ne doit pas être utilisée immédiatement. Le dosage des sulfates sera effectué sur une partie aliquote de cette solution par précipitation sous forme de sulfate de baryum selon la méthode 8.9.

MÉTHODE 8.3
**EXTRACTION DES FORMES SOLUBLES DANS L'EAU
DU CALCIUM, DU MAGNÉSIUM, DU SODIUM ET DU SOUFRE
(SOUS FORME DE SULFATE)**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode d'extraction des formes solubles dans l'eau du calcium, du magnésium, du sodium et du soufre présent sous forme de sulfate, en vue de n'opérer qu'une seule extraction pour la détermination de la teneur de chacun de ces éléments dans les engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux engrais pour lesquels l'annexe I prévoit la déclaration des formes solubles dans l'eau du calcium, du magnésium, du sodium et du soufre des sulfates.

3. PRINCIPE

Les éléments sont mis en solution dans l'eau bouillante.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée de qualité équivalente.

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

- a) Engrais ne contenant pas de soufre ou engrais contenant simultanément au plus 3 % de soufre (S) (= 7,5 % SO_3) et, au plus 4 % de calcium (Ca) (= 5,6 % CaO) : peser 5 g d'engrais, à 1 mg près.
- b) Engrais contenant plus de 3 % de soufre (S) et plus de 4 % de calcium (Ca) : peser 1 g d'engrais, à 1 mg près.

Placer la prise d'essai dans un bécher de 600 ml.

7.2. Mise en solution

Ajouter environ 400 ml d'eau. Porter à l'ébullition et maintenir pendant trente minutes. Laisser refroidir en agitant de temps en temps. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml. Porter au volume par addition d'eau. Homogénéiser par retournement.

Filtrer sur filtre sec, dans un récipient sec. Rejeter les premières portions du filtrat. Le filtrat doit être parfaitement limpide.

Boucher si la solution ne doit pas être utilisée immédiatement.

MÉTHODE 8.4
**EXTRACTION DU SOUFRE SOLUBLE DANS L'EAU,
LORSQUE LE SOUFRE EST PRÉSENT
SOUS DIFFÉRENTES FORMES**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode d'extraction du soufre soluble dans l'eau lorsque celui-ci est présent dans l'engrais sous différentes formes.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux engrais pour lesquels l'annexe I prévoit la déclaration de l'anhydride sulfurique soluble dans l'eau.

3. PRINCIPE

Le soufre est mis en solution dans l'eau froide puis transformé en sulfate par oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique dilué

Un volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et un volume d'eau.

4.2. Solution d'hydroxyde de sodium contenant au moins 30 % de NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml)

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % en masse.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fiole jaugée de 500 ml (Stohmann)

5.2. Agitateur rotatif réglé à 30/40 tours par minute

5.3. Plaque chauffante électrique à température réglable

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

- a) Engrais contenant simultanément, au plus 3 % de soufre (S) (= 7,5 % SO_3) et, au plus, 4 % de calcium (Ca) (= 5,6 % CaO): peser 5 g d'engrais, à 1 mg près.
- b) Engrais contenant plus de 3 % de soufre (S) et plus de 4 % de calcium (Ca): peser 1 g d'engrais, à 1 mg près.

Placer la prise d'essai dans une fiole de 500 ml (5.1).

7.2. Mise en solution

Ajouter environ 400 ml d'eau. Boucher. Agiter (5.2) pendant trente minutes. Porter au volume par addition d'eau. Homogénéiser par retournement. Filtrer sur filtre sec dans un récipient sec. Boucher si la solution ne doit pas être utilisée immédiatement.

7.3. Oxydation de la partie aliquote à analyser

Prélever une partie aliquote de la solution d'extraction ne dépassant pas 50 ml et contenant si possible entre 20 et 100 mg de soufre (S).

Si nécessaire, porter à 50 ml avec de l'eau. Ajouter 3 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.2) et 2 ml de solution de peroxyde d'hydrogène (4.3). Couvrir d'un verre de montre et faire bouillir doucement pendant une heure sur la plaque chauffante (5.3). Faire des ajouts de 1 ml de solution de peroxyde d'hydrogène tant que la réaction subsiste (5 ml au maximum).

Laisser refroidir, retirer et laver le verre de montre dans le bécher. Acidifier avec environ 20 ml d'acide chlorhydrique dilué (4.1). Amener à environ 300 ml avec de l'eau.

Le dosage des sulfates sera effectué sur la totalité de la solution oxydée selon la méthode 8.9.

MÉTHODE 8.5

EXTRACTION ET DOSAGE DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

AVERTISSEMENT

La méthode d'analyse utilise du sulfure de carbone (CS_2). Cela exige des dispositions de sécurité spéciales, en particulier:

- le stockage de CS_2 ,
- l'équipement de protection du personnel,
- l'hygiène du travail,
- la protection contre l'incendie et l'explosion,
- l'élimination du réactif.

L'application de la méthode exige un personnel très qualifié ainsi qu'un équipement de laboratoire adapté.

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour l'extraction et le dosage du soufre élémentaire contenu dans les engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux engrais CE pour lesquels l'annexe I prévoit la déclaration du soufre total sous forme élémentaire.

3. PRINCIPE

Après élimination des composés solubles, extraction du soufre élémentaire par du sulfure de carbone. Détermination gravimétrique du soufre extrait.

4. RÉACTIFS

Sulfure de carbone.

5. APPAREILLAGE

5.1. **Ballon d'extraction à col rodé de 100 ml**

5.2. **Appareil de Soxhlet, avec cartouches filtrantes correspondantes**

5.3. **Évaporateur rotatif sous vide**

- 5.4. **Étuve électrique pourvue de ventilation, réglée à 90 ± 2 °C**
- 5.5. **Boîtes de Petri en porcelaine d'un diamètre de 5 à 7 cm, d'une hauteur de bord ne dépassant pas 5 cm**
- 5.6. **Plaque chauffante électrique à température réglable**

6. **PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER**

Voir méthode 1.

7. **MODE OPÉRATOIRE**

7.1. **Prise d'essai**

5 à 10 g de l'échantillon pesés à 1 mg près sont introduits dans la cartouche d'un appareil de Soxhlet (5.2).

7.2. **Extraction du soufre**

Le contenu de la cartouche est lavé à fond à l'eau chaude pour éliminer tous les composés solubles. On sèche à l'étuve à 90 °C (5.4) pendant au moins une heure. La cartouche est introduite dans l'appareil de Soxhlet (5.2).

Après avoir mis dans le ballon de l'appareil (5.1) quelques perles de verre, celui-ci est taré (P_0), et reçoit 50 ml de sulfure de carbone (4.1).

Après raccordement à l'appareil, le soufre élémentaire est extrait pendant six heures. Arrêter le chauffage et après refroidissement débrancher le ballon de l'appareil. Adapter le ballon à l'évaporateur rotatif (5.3). Arrêter l'évaporation lorsque le contenu du ballon est solidifié en masse spongieuse.

Le ballon est séché à l'étuve à 90 °C (5.4) jusqu'à poids constant (P_1). Généralement une heure suffit.

7.3. **Détermination de la pureté du soufre extrait**

Certaines substances peuvent avoir été extraites par le sulfure de carbone en même temps que le soufre élémentaire. Pour en déterminer la proportion, on procède de la façon suivante:

Après avoir homogénéisé le mieux possible le contenu du ballon, y prélever 2 ou 3 g de substance qui seront pesés à 1 mg près (n). Les placer dans la boîte de Petri (5.5). Peser l'ensemble (P_2). Le placer sur la plaque chauffante (5.6) réglée de manière à ne pas dépasser 220 °C pour ne pas provoquer la combustion du soufre. Poursuivre la sublimation pendant trois à quatre heures jusqu'à masse constante (P_3).

Note

Pour certains engrais, il peut n'être pas intéressant de connaître le degré de pureté du soufre. Dans ce cas, la procédure se termine à la fin de 7.2.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en soufre élémentaire (S) de l'engrais est égal à:

$$\text{S impur (\% de l'engrais)} = \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100$$

$$\text{Pureté du soufre extrait en \%} = \frac{P_2 - P_1}{n} \times 100$$

$$\text{S pur (\% de l'engrais)} = \frac{(P_1 - P_0)(P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100$$

où

m = la masse de la prise d'essai de l'engrais en grammes.

P₀ = la masse du ballon de Soxhlet en g.

P₁ = la masse du ballon de Soxhlet et du soufre impur après séchage.

n = la masse de soufre impur mise en œuvre pour la purification en g.

P₂ = la masse de la boîte de Petri,

P₃ = la masse de la boîte de Petri après sublimation du soufre en g.

MÉTHODE 8.6
**DOSAGE MANGANIMÉTRIQUE DU CALCIUM EXTRAIT
APRÈS PRÉCIPITATION SOUS FORME D'OXALATE**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour la détermination du calcium dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux engrais CE pour lesquels est prévue dans l'annexe I la déclaration du calcium total et/ou soluble dans l'eau.

3. PRINCIPE

Précipitation du calcium contenu dans une aliquote de la solution d'extraction sous forme d'oxalate. Après séparation et dissolution de celui-ci, titration de l'acide oxalique par le permanganate de potassium.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique dilué

Un volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) et un volume d'eau.

4.2. Acide sulfurique dilué 1:10

Un volume d'acide sulfurique ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) dans dix volumes d'eau.

4.3. Solution d'ammoniaque 1:1

Un volume d'ammoniaque ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) dilué dans un volume d'eau.

4.4. Solution saturée d'oxalate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ à la température du laboratoire (de l'ordre de 40 g/l)

4.5. Solution d'acide citrique à 30 % (m/v)

4.6. Solution de chlorure d'ammonium à 5 % (m/v)

4.7. Solution de bleu de bromothymol à 0,1 % (m/v) dans l'éthanol à 95 %

4.8. Solution de vert de bromocrésol à 0,04 % (m/v) dans l'éthanol à 95 %

4.9. Solution titrée de permanganate de potassium 0,02 mol/l

5. APPAREILLAGE

5.1. Creuset filtrant à verre fritté de porosité 5 à 20 μ

5.2. Bain-marie

6. PRÉPARATION DE L'ALIQUEUTE À ANALYSER

À l'aide d'une pipette de précision, prélever une partie aliquote de la solution d'extraction obtenue par l'une des méthodes 8.1 ou 8.3 et contenant entre 15 et 50 mg de Ca (= 21 et 70 mg de CaO). Soit v_2 le volume de cette aliquote. La verser dans un bécher de 400 ml. Amener, si nécessaire, à neutralité (virage du jaune au bleu de l'indicateur 4.7) avec quelques gouttes de solution d'ammoniaque (4.3).

Ajouter 1 ml de la solution d'acide citrique (4.5) et 5 ml de solution de chlorure d'ammonium (4.6).

7. PRÉCIPITATION DE L'OXALATE DE CALCIUM

Ajouter environ 100 ml d'eau. Porter à l'ébullition, ajouter huit à dix gouttes de solution d'indicateur (4.8) et, goutte à goutte, 50 ml d'une solution chaude d'oxalate d'ammonium (4.4). Si un précipité se forme, le dissoudre en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (4.1). Neutraliser très lentement avec la solution d'ammoniaque (4.3) en agitant continuellement jusqu'à un pH de 4.4 à 4.6 (virage du vert au bleu de l'indicateur 4.8). Placer le bécher sur un bain-marie (5.2) bouillant et l'y maintenir environ trente minutes.

Retirer le bécher du bain, le laisser reposer une heure et filtrer sur le creuset (5.1).

8. TITRATION DE L'OXALATE PRÉCIPITÉ

Laver le bécher et le creuset jusqu'à élimination complète de l'excès d'oxalate d'ammonium (l'absence de chlorure dans l'eau de lavage permet de le vérifier). Placer le creuset dans le bécher de 400 ml et dissoudre le précipité avec 50 ml d'acide sulfurique chaud (4.2). Compléter avec de l'eau le volume contenu dans le bécher pour obtenir environ 100 ml. Porter à une température de 70 à 80 °C et titrer goutte à goutte avec une solution de permanganate (4.9) jusqu'à ce que la teinte rose dure une minute. Soit n ce volume.

9. EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur de l'engrais en calcium (Ca) est égale à:

$$Ca (\%) = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

où

n = le nombre de ml de permanganate utilisés.

m = la masse de la prise d'essai en grammes.

v_2 = le volume de l'aliquote en ml.

v_1 = le volume de la solution d'extraction en ml.

t = la concentration de la solution de permanganate en moles par litre.

$$\text{CaO (\%)} = \text{Ca (\%)} \times 1,400$$

MÉTHODE 8.7
**DOSAGE DU MAGNÉSIUM
PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour la détermination du magnésium dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits d'engrais CE obtenus par les méthodes 8.1 et 8.3, pour lesquels est prévue la déclaration du magnésium total et/ou du magnésium soluble dans l'eau à l'exception des engrais figurant à l'annexe I D relative aux éléments secondaires:

- type 4 (kiesérite),
- type 5 (sulfate de magnésium) et type 5.1 (solution de sulfate de magnésium)

et à l'exception de l'engrais suivant figurant à l'annexe I A 3 relative aux engrais potassiques:

- type 7 (kiesérite avec sulfate de potassium)

pour lesquels on utilisera la méthode 8.8.

La présente méthode est applicable à tous les extraits d'engrais qui contiennent des éléments en quantité telle qu'ils risquent d'interférer dans la détermination complexométrique du magnésium.

3. PRINCIPE

Après dilution convenable de l'extrait, détermination du magnésium par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique: solution 1 mol/l

4.2. Acide chlorhydrique: solution 0,5 mol/l

4.3. Solution étalon de magnésium à 1,00 mg par ml

4.3.1. *Dissoudre 1,013 g de sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) dans la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2).*

4.3.2. *Peser 1,658 g d'oxyde de magnésium (MgO), préalablement calciné pour éliminer toute trace de recarbonatation. Le placer dans un bécher avec 100 ml d'eau et 120 ml d'acide chlorhydrique 1 mol. l (4.1). Après dissolution, transférer*

quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml, ajuster au volume avec de l'eau et homogénéiser par retournement

ou

4.3.3. *Solution étalon du commerce*

La responsabilité du contrôle de ces solutions étalon incombe au laboratoire.

4.4. **Solution de chlorure de strontium**

Dissoudre 75 g de chlorure de strontium ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans une solution d'acide chlorhydrique dilué (4.2) et porter à 500 ml avec la même solution d'acide.

5. **APPAREILLAGE**

Spectromètre équipé en absorption atomique, muni d'une lampe au magnésium, réglé à 285,2 nm.

Flamme acétylène-air.

6. **PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER**

Voir méthodes 8.1 et 8.3.

7. **MODE OPÉRATOIRE**

7.1. Si l'engrais a une teneur déclarée en magnésium (Mg) supérieure à 6 % (= 10 % de MgO), prélever 25 ml (V_1) de la solution d'extraction (6). La placer dans une fiole jaugée de 100 ml, ajuster au volume avec de l'eau. Homogénéiser. Le facteur de dilution est $D_1 = 100/V_1$.

7.2. Prélever à la pipette 10 ml de la solution d'extraction (6) ou de la solution (7.1). La placer dans une fiole jaugée de 200 ml. Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Facteur de dilution: 200/10.

7.3. Diluer cette solution (7.2) avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2) pour obtenir une concentration située dans la zone de travail optimale du spectromètre (5.1). V_2 est le volume du prélèvement dans 100 ml. Le facteur de dilution est $D_2 = 100/V_2$.

La solution finale doit contenir 10 % v/v de la solution de chlorure de strontium (4.4).

7.4. **Préparation de la solution à blanc**

Préparer une solution à blanc en effectuant tout le processus depuis l'extraction (méthodes d'extraction 8.1 ou 8.3), en omettant uniquement la prise d'essai d'engrais.

7.5. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

En diluant la solution étalon (4.3) avec de l'acide chlorhydrique 0,5 mol/l, préparer au moins cinq solutions d'étalonnage de concentration croissante correspondant à la zone de mesure optimale de l'appareil (5.1).

Ces solutions devront contenir 10 % v/v de la solution de chlorure de strontium (4.4).

7.6. Mesures

Préparer le spectromètre (5.1) pour les mesures à 285,2 nm.

Pulvériser successivement les solutions d'étalonnage (7.5), la solution à mesurer (7.3), et la solution à blanc (7.4) en lavant l'instrument avec la solution dont la mesure doit suivre. Répéter trois fois cette opération. Établir la courbe d'étalonnage en plaçant en ordonnée la valeur donnée par le spectromètre pour chacune des solutions d'étalonnage (7.5) et en abscisse les concentrations correspondantes en magnésium exprimées en μg par ml. À partir de celle-ci, déterminer la concentration en magnésium dans la solution d'essai (7.3), soit X_s , et la concentration de la solution à blanc (7.4), soit X_b .

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Calculer la quantité de magnésium (Mg) ou d'oxyde de magnésium (MgO) de l'échantillon à partir des solutions d'étalonnage en tenant compte de l'essai à blanc.

La teneur en magnésium (Mg), pour cent de l'engrais est égale à:

$$\text{Mg (\%)} = \frac{(X_s - X_b) D_1 (200/10) D_2 500.100}{1000.1000 M}$$

où

X_s la concentration de la solution à analyser lue sur la courbe d'étalonnage, en $\mu\text{g/ml}$.

X_b = la concentration de la solution à blanc lue sur la courbe d'étalonnage, en $\mu\text{g/ml}$.

D_1 = le facteur de dilution lorsque la dilution en 7.1 est réalisée.

– Il est égal à 4 si l'on prélève 25 ml.

– Il est égal à 1 lorsque cette dilution n'est pas effectuée.

D_2 = le facteur de dilution en 7.3.

M = la masse en grammes de la prise d'essai lors de l'extraction.

– $\text{MgO (\%)} = \text{Mg (\%)} / 0,6$

MÉTHODE 8.8

DOSAGE DU MAGNÉSIUM PAR COMPLEXOMÉTRIE

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour la détermination du magnésium dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des engrais CE suivants pour lesquels est prévue la détermination du magnésium total et/ou du magnésium soluble dans l'eau:

- engrais figurant à l'annexe I: engrais simples azotés type 1b + 1c (nitrate de calcium et de magnésium), type 7 (sulfonitrate magnésien), type 8 (engrais azoté avec magnésium) et les engrais simples potassiques type 2 (sel brut de potasse enrichi), type 4 (chlorure de potassium contenant du magnésium), type 6 (sulfate de potassium contenant du sel de magnésium),
- engrais figurant à l'annexe I D relative aux éléments secondaires.

3. PRINCIPE

Mise en solution du magnésium par l'une des méthodes 8.1 et/ou 8.3. Premier titrage à l'EDTA de Ca et Mg en présence de noir d'ériochrome T. Second titrage à l'EDTA de Ca en présence de calcéine ou d'acide calconecarbonique. Détermination du magnésium par différence.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution étalon de magnésium 0,05 mol/l:

4.1.1. *Dissoudre 1,232 g de sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) dans la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.11) et amener à 100 ml avec ce même acide*

ou

4.1.2. *Peser 2,016 g d'oxyde de magnésium, calciné au préalable de manière à éliminer toute trace de recarbonatation. Les placer dans un bécher avec 100 ml d'eau*

Ajouter en agitant 120 ml d'acide chlorhydrique 1 mol/l environ (4.12).

Après dissolution, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser par retournement.

1 ml de ces solutions devrait contenir 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO).

Il incombe aux laboratoires de contrôler le titre de cette solution étalon.

4.2. Solution 0,05 molaire d'EDTA

Peser 18,61 g de sel disodique dihydraté de l'acide éthylènediaminotétraacétique ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) que l'on place dans un bécher de 1 000 ml et que l'on dissout dans 600 à 800 ml d'eau. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Amener au volume et homogénéiser. Contrôler cette solution par la solution (4.1) en prélevant 20 ml de cette dernière en titrant selon la technique analytique décrite en (7.2).

1 ml de la solution d'EDTA devrait correspondre à 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO) et à 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) (voir remarques 10.1 et 10.6).

4.3. Solution étalon de calcium 0,05 molaire

Peser 5,004 g de carbonate de calcium sec. Les placer dans un bécher avec 100 ml d'eau. Ajouter en agitant 120 ml d'acide chlorhydrique 1 mol/l environ (4.12).

Porter à l'ébullition pour chasser l'anhydride carbonique, refroidir, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de un litre, amener au volume avec de l'eau et homogénéiser. Contrôler la correspondance de cette solution avec la solution (4.2) suivant la technique analytique (7.3). 1 ml de cette solution devrait contenir 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) et correspondre à 1 ml de la solution d'EDTA 0,05 molaire (4.2).

4.4. Indicateur calcéine

Mélanger avec soin dans un mortier 1 g de calcéine avec 100 g de chlorure de sodium. Utiliser 0,010 g de ce mélange. L'indicateur vire de vert à orange. L'on doit titrer jusqu'à obtention d'un orange exempt de reflets verts.

4.5. Indicateur acide calconecarbonique

Dissoudre 0,40 g d'acide calconecarbonique dans 100 ml de méthanol. Cette solution ne se conserve que pendant quatre semaines environ. Utiliser trois gouttes de cette solution. L'indicateur vire de rouge à bleu. L'on doit titrer jusqu'à l'obtention d'un bleu exempt de reflets rouges.

4.6. Indicateur noir d'ériochrome T

Dissoudre 0,30 g de noir d'ériochrome T dans un mélange de 25 ml de propanol-1 et de 15 ml de triéthanolamine. Cette solution ne se conserve que pendant quatre semaines environ. Utiliser trois gouttes de cette solution. Cet indicateur vire de rouge à bleu et l'on doit titrer jusqu'à l'obtention d'un bleu exempt de reflets rouges. Il ne vire qu'en présence de magnésium. Si nécessaire ajouter 1 ml de solution étalon (4.1).

En présence simultanée de calcium et de magnésium, le calcium est d'abord complexé par l'EDTA et ensuite le magnésium. Dans ce cas, ces deux éléments sont titrés globalement.

4.7. Solution de cyanure de potassium

Solution aqueuse de KCN à 2 %. (Ne pas pipeter avec la bouche et voir remarque 10.7).

4.8. Solution d'hydroxyde de potassium et de cyanure de potassium

Dissoudre 280 g de KOH et 66 g de KCN dans l'eau, porter au volume d'un litre et homogénéiser.

4.9. Solution tampon pH 10,5

Dans une fiole jaugée de 500 ml, dissoudre 33 g de chlorure d'ammonium dans 200 ml d'eau, ajouter 250 ml d'ammoniaque ($d_{20} = 0,91$ g/ml), porter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Contrôler régulièrement le pH de cette solution.

4.10. Acide chlorhydrique dilué: un volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) plus un volume d'eau

4.11. Solution titrée d'acide chlorhydrique: 0,5 mol/l

4.12. Solution titrée d'acide chlorhydrique: 1 mol/l

4.13. Solution d'hydroxyde de sodium: 5 mol/l

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur magnétique ou mécanique

5.2. pH-mètre

6. ESSAI DE CONTRÔLE

Effectuer une détermination sur des parties aliquotes des solutions 4.1 et 4.3 telles qu'on ait un rapport Ca/Mg approximativement égal à celui de la solution à analyser. À cet effet, prélever (a) ml de la solution étalon de Mg (4.3) et (b-a) ml de la solution étalon (4.1). (a) et (b) sont les nombres de ml de solution d'EDTA utilisée dans les deux titrages effectués sur la solution à analyser. Cette manière de procéder n'est correcte que si les solutions d'EDTA, de calcium et de magnésium sont exactement équivalentes. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'effectuer les corrections.

7. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthodes 8.1 et 8.3.

8. MESURES

8.1. Parties aliquotes à prélever

La partie aliquote contiendra autant que possible entre 9 et 18 mg de magnésium (= 15 et 30 mg de MgO).

8.2. Titrage en présence de noir d'ériochrome T

Prélever à la pipette une partie aliquote (8.1) de la solution à analyser et l'introduire dans un bécher de 400 ml. Neutraliser au pH-mètre l'acide excédentaire avec la solution d'hydroxyde de sodium 5 mol/l (4.12). Diluer avec de l'eau jusqu'à 100 ml environ. Ajouter 5 ml de la solution tampon (4.9). Le pH mesuré au pH-mètre doit être de $10,5 \pm 0,1$. Ajouter 2 ml de la solution de cyanure de potassium (4.7) et trois gouttes d'indicateur noir d'ériochrome (4.6). Titrer avec une solution d'EDTA (4.2) sous agitation modérée à l'aide de l'agitateur (5.1) (voir les points 10.2, 10.3 et 10.4). Soit «b» le nombre de ml de solution d'EDTA 0,05 mol/l.

8.3. Titrage en présence de calcéine ou d'acide calconecarbonique

Prélever à la pipette une partie aliquote de la solution à analyser égale à celle employée pour le titrage ci-dessus et l'introduire dans un bécher de 400 ml. Neutraliser au pH-mètre l'acide excédentaire avec la solution d'hydroxyde de sodium 5 mol/l (4,13). Diluer avec de l'eau jusqu'à 100 ml environ. Ajouter 10 ml de solution KOH, KCN (4.8) et l'indicateur (4.4 ou 4.5). Titrer avec une solution d'EDTA (4.2) sous agitation modérée à l'aide de l'agitateur (5.1) (voir les points 10.2, 10.3 et 10.4). Soit «a» le nombre de ml de solution d'EDTA 0,05 mol/l.

9. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Pour les engrais CEE entrant dans le champ d'application de la méthode (5 g d'engrais dans 500 ml d'extrait), la teneur de l'engrais est égale à:

$$\text{MgO (\%)} \text{ dans l'engrais} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

$$\text{Mg (\%)} \text{ dans l'engrais} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

où

a = le nombre de ml d'EDTA 0,05 mol/l utilisé dans le titrage en présence de calcéine ou d'acide carbonique.

b = le nombre de ml d'EDTA 0,05 mol/l utilisé dans le titrage en présence de noir et d'ériochrome T.

M = la masse d'échantillon exprimé en grammes présent dans la partie aliquote prélevée.

T = 0,2016 × mol/l de la solution d'EDTA/0,05 (voir 4.2).

T' = 0,1216 × mol/l de la solution d'EDTA/0,05 (voir 4.2).

10. REMARQUES

- 10.1. Le rapport stoechiométrique EDTA-métal dans les analyses complexométriques est toujours 1:1, quelle que soit la valence du métal et quoique l'EDTA soit quadrivalent. La solution de titrage d'EDTA et les solutions étalon seront donc molaires et non normales
- 10.2. Les indicateurs complexométriques sont souvent sensibles à l'action de l'air. La solution peut pâlir durant le titrage. Il faut alors ajouter une ou deux gouttes d'indicateur. C'est surtout le cas pour le noir d'ériochrome et aussi pour l'acide calconecarbonique
- 10.3. Les complexes métal-indicateur sont parfois relativement stables et le virage peut traîner. Les dernières gouttes d'EDTA doivent donc être ajoutées lentement et l'on doit s'assurer que l'on n'a pas dépassé le virage en ajoutant une goutte de la solution 0,05 mol/l de magnésium (4.1) ou de calcium (4.3). Cela est spécialement le cas pour le complexe ériochrome-magnésium
- 10.4. Le virage de l'indicateur doit être observé non pas de haut en bas, mais horizontalement à travers la solution, et le bécher doit être placé sur un fond blanc dans une bonne position par rapport à la lumière. Le virage se laisse également observer aisément en plaçant le bécher sur un verre dépoli, éclairé modérément par en dessous (lampe de 25 watts)
- 10.5. L'exécution de cette analyse demande une certaine expérience. On s'exercera, entre autres, à observer les virages avec les solutions étalon 4.1 et 4.3. Il est conseillé de faire effectuer les déterminations par le même chimiste du laboratoire
- 10.6. L'emploi d'une solution d'EDTA à titre garanti (Titrisol, Normex, par exemple) peut simplifier le contrôle de l'équivalence des solutions étalon 4.1, 4.2 et 4.3
- 10.7. Les solutions contenant du cyanure de potassium ne doivent pas être rejetées à l'égout sans avoir transformé préalablement le cyanure en composé non nocif. Par exemple, par oxydation par l'hypochlorite de sodium après alcalinisation

MÉTHODE 8.9

DOSAGE DES SULFATES

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode de détermination du soufre présent sous forme de sulfate dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique au dosage des sulfates présents dans les extractions selon les méthodes 8.1, 8.2, 8.3 et 8.4.

3. PRINCIPE

Détermination gravimétrique des sulfates précipités sous forme de sulfate de baryum.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique dilué

Un volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et un volume d'eau.

4.2. Chlorure de baryum $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, solution aqueuse à 122 g/l

4.3. Nitrate d'argent, solution aqueuse à 5 g/l

5. APPAREILLAGE

5.1. Capsules de porcelaine pour incinération

5.2. Bain-marie

5.3. Étuve sèche réglée à $105\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$

5.4. Four électrique réglé à $800\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Préparation de la solution

Prélever à l'aide d'une pipette de l'une des solutions d'extraction indiquées au point 2 une partie aliquote contenant entre 20 à 100 mg de S soit 50 à 250 mg de SO_3 .

Placer cette aliquote dans un bécher de capacité convenable. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique dilué (4.1). Amener à environ 300 ml avec de l'eau.

6.2. Obtention du précipité

Porter la solution à l'ébullition. Ajouter goutte à goutte 20 ml environ de solution de chlorure de baryum (4.2) en agitant énergiquement la solution contenue dans le bécher. Faire bouillir quelques minutes.

Porter le bécher recouvert d'un verre de montre au bain-marie bouillant (5.2) pendant une heure. Laisser ensuite reposer à chaud (environ 60° C) jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit claire. Retirer du bain-marie et laisser refroidir. Décanter la solution claire sur filtre sans cendres à filtration lente. Laver le précipité plusieurs fois par décantation avec un volume convenable d'eau chaude. Poursuivre le lavage du précipité sur filtre jusqu'à élimination des chlorures. Vérification avec la solution de nitrate d'argent (4.3).

6.3. Incinération et pesée du précipité

Introduire le filtre avec le précipité dans une capsule de porcelaine (5.1), préalablement tarée à 0,1 mg près. Sécher à l'étuve (5.3) et calciner une demi-heure à environ 800 °C (5.4). Laisser refroidir en dessiccateur et peser à 0,1 mg près.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

1 mg de sulfate de baryum correspond à 0,137 mg de S ou à 0,343 mg de SO₃.

La teneur de l'engrais en % de S est égale à:

$$S (\%) = w \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

$$SO_3 (\%) = S (\%) \times 2,5$$

où

w = le poids de précipité de sulfate de baryum en mg.

v₁ = le volume de la solution d'extraction en ml.

v₂ = le volume de l'aliquote en ml.

m = la masse de la prise d'essai en grammes.

MÉTHODE 8.10
DÉTERMINATION DU SODIUM EXTRAIT

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode pour le dosage du sodium dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux engrais CE pour lesquels l'annexe I prévoit la déclaration du sodium.

3. PRINCIPE

Après dilution convenable de l'extrait obtenu par les méthodes 8.1 et/ou 8.3, la teneur en sodium de la solution est déterminée par spectrométrie d'émission de flamme.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide chlorhydrique dilué

Un volume d'acide chlorhydrique pour analyse ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et un volume d'eau.

4.2. Nitrate d'aluminium, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

4.3. Chlorure de césium, CsCl

4.4. Chlorure de sodium anhydre, NaCl

4.5. Solution de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre dans l'eau 50 g de chlorure de césium (4.3) et 250 g de nitrate d'aluminium (4.2). Porter au volume par addition d'eau. Homogénéiser par retournement.

4.6. Solution étalon de sodium à 1 mg/ml de Na

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre dans l'eau 2,542 g de chlorure de sodium (4.4). Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1). Porter au volume par addition d'eau. Homogénéiser par retournement.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre équipé pour l'émission de flamme à régler sur le rayonnement 589,3 nm.

6. SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

- 6.1. Placer 10 ml de solution étalon (4.6) dans une fiole jaugée de 250 ml. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser par retournement. Concentration de la solution: 40 µg/ml de Na
- 6.2. Dans des fioles jaugées de 100 ml, placer 0, 5, 10, 15, 20, 25 ml de la solution intermédiaire (6.1). Ajouter 10 ml de la solution (4.5). Ajuster au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser par retournement. Concentration des solutions: 0, 2, 4, 6, 8, 10 µg/ml de Na.

7. PRÉPARATION DES SOLUTIONS À MESURER

Selon la teneur en sodium prévisible de la solution d'extraction (5 g d'engrais dans 500 ml) obtenue suivant la méthode 8.1 ou 8.3, effectuer les dilutions d'après le tableau suivant:

Na ₂ O (%)	Na (%)	DILUTION INTERMÉDIAIRE		DILUTION FINALE		DEGRÉ DE DILUTION
		Prélèvement (ml) (v ₂)	Dilution à ml (v ₃)	Prélèvement (ml) (v ₄)	Dilution à ml	
3 - 5	2,2 - 3,7	10	50	10	100	50
5 - 10	3,7 - 7,4	10	100	10	100	100
10 - 20	7,4 - 15	10	100	5	100	200
20 - 38	15 - 28	5	100	5	100	400

La dilution intermédiaire sera faite avec de l'eau. Pour la dilution finale, on ajoutera dans la fiole jaugée de 100 ml, 10 ml de la solution (4.5).

Pour une prise d'essai de 1 g, multiplier par 5 le prélèvement sur la dilution finale (v₄).

8. MESURES

Préparer le spectromètre (5.1) pour les mesures à 589,3 nm. Calibrer l'appareil en mesurant la réponse des solutions d'étalonnage (6.2). Régler ensuite la sensibilité de l'appareil de manière à utiliser complètement son échelle lorsque la solution d'étalonnage la plus concentrée est employée. Mesurer ensuite la réponse de la solution de l'échantillon à analyser (7). Répéter trois fois cette opération.

9. CALCUL DES RÉSULTATS

Déterminer la courbe d'étalonnage en plaçant en ordonnée les moyennes des réponses pour chacune des solutions d'étalonnage et en abscisse les concentrations correspondantes exprimées en µg par ml. À partir de celle-ci, déterminer la concentration en sodium dans la solution d'essai. Calculer la quantité de sodium à partir des solutions étalon en tenant compte des dilutions. Exprimer les résultats en pour cent de l'échantillon.

Le pourcentage en sodium (Na) de l'engrais est égal à:

$$\text{Na (\%)} = x \cdot \frac{v_3}{v_4} \frac{v_1}{v_2} \frac{10^{-2}}{m}$$

$$\text{Na}_2\text{O (\%)} = \text{Na (\%)} \times 1,348$$

où

x = la concentration de la solution introduite dans le spectromètre en µg/ml.

v₁ = le volume de la solution d'extraction en ml.

v₂ = le volume de l'aliquote pour la dilution intermédiaire en ml.

v₃ = le volume de la dilution intermédiaire en ml.

v₄ = le volume de l'aliquote en ml pour la dilution finale (dans 100 ml).

m = la masse de la prise d'essai en grammes.

MÉTHODES 9
OLIGO-ÉLÉMENTS
D'UNE TENEUR INFÉRIEURE OU ÉGALE À 10 %

MÉTHODE 9.1
EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS TOTAUX

1. OBJET

Le présent document fixe la méthode pour l'extraction des oligo-éléments suivants: bore total, cobalt total, cuivre total, fer total, manganèse total, molybdène total et zinc total. L'objectif est d'opérer le minimum d'extractions de manière à utiliser autant que possible le même extrait pour la détermination de la teneur totale de chacun des oligo-éléments énumérés ci-dessus.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode concerne les engrais CE visés dans l'annexe I E et contenant un ou plusieurs des oligo-éléments suivants: bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc. Elle s'applique pour la détermination de chaque oligo-élément dont la teneur déclarée est inférieure ou égale à 10 %.

3. PRINCIPE

Mise en solution dans l'acide chlorhydrique dilué porté à ébullition.

Note

L'extraction est empirique et peut être plus ou moins complète selon le produit ou les autres constituants de l'engrais. En particulier, pour certains oxydes de manganèse, les quantités extraites peuvent être nettement plus basses que la totalité du manganèse contenu dans le produit. Il appartient aux fabricants d'engrais de s'assurer que la teneur déclarée correspond effectivement à la quantité solubilisée dans les conditions de la méthode.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 1 volume d'eau.

4.2. Ammoniaque concentrée (NH₄OH, $d_{20} = 0,9$ g/ml)

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

Note

Si le dosage du bore sur l'extrait est prévu, ne pas utiliser de verrerie borosilicatée. Le Téflon ou la silice peuvent convenir dans cette extraction. Lorsqu'on utilise des détergents contenant des borates pour le lavage de la verrerie, rincer très soigneusement celle-ci.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Peser une quantité d'engrais comprise entre 2 et 10 g selon la teneur déclarée en élément dans le produit. Le tableau suivant doit être utilisé pour obtenir une solution finale qui, après une dilution convenable, se situe dans l'intervalle de mesure de chaque méthode. Les échantillons seront pesés à 1 mg près.

Teneur déclarée en oligo-éléments de l'engrais (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5-10
Prise d'essai (g)	10	5	2
Masse de l'élément dans la prise d'essai (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume de l'extrait V (ml)	250	500	500
Concentration de l'élément dans l'extrait (mg/l)	4	1-500	200-400

Les prises d'essai seront placées dans des béchers de 250 ml.

7.2. Mise en solution

Si nécessaire, humecter la prise d'essai par un peu d'eau, ajouter en premier par petites fractions et avec précaution, un volume d'acide chlorhydrique dilué (4.1), à raison de 10 ml par gamme d'engrais mis en œuvre, puis ajouter environ 50 ml d'eau. Couvrir le bécher avec un verre de montre et mélanger. Porter à ébullition sur plaque chauffante et maintenir 30 minutes. Laisse refroidir en agitant de temps en temps. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250 ou 500 ml (voir tableau). Compléter avec de l'eau. Homogénéiser. Filtrer sur filtre sec, dans un récipient sec. Rejeter les premières portions du filtrat. L'extrait doit être parfaitement limpide.

Il est recommandé de procéder sans délai au dosage sur des parties aliquotes du filtrat clair. Sinon, boucher le récipient.

Remarque

Cas des extraits où l'on doit déterminer la teneur en bore: ils doivent être ramenés à un pH compris entre 4 et 6 avec de l'ammoniaque concentrée (4.2).

8. MESURES

La détermination de chaque élément sera faite sur des parties aliquotes adaptées aux méthodes spécifiques de ces éléments.

Éliminer, s'il y a lieu, sur une partie aliquote de l'extrait les agents chélatants ou complexants organiques selon la méthode 9.3. Il est rappelé que, pour les dosages par spectrométrie d'absorption atomique, cette élimination est généralement inutile.

MÉTHODE 9.2

EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS SOLUBLES DANS L'EAU

1. OBJET

Le présent document fixe la méthode d'extraction des formes solubles dans l'eau des oligo-éléments suivants: bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc. L'objectif est d'opérer le minimum d'extractions de manière à utiliser autant que possible le même extrait pour la détermination de la teneur de chacun des oligo-éléments énumérés ci-dessus.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode concerne les engrais CE visés dans l'annexe I et contenant un ou plusieurs des oligo-éléments suivants: bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc. Elle s'applique pour la détermination de chaque oligo-élément dont la teneur déclarée est inférieure ou égale à 10 %.

3. PRINCIPE

Les éléments sont extraits par agitation de l'engrais dans l'eau à la température de 20 ± 2 °C.

Note

L'extraction est empirique et peut être plus ou moins complète.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 1 volume d'eau.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur rotatif réglé à environ 35 à 40 rotations par minute

5.2. pH-mètre

Note

Si le dosage du bore sur l'extrait est prévu, ne pas utiliser de verrerie borosilicatée. Le Téflon ou la silice peuvent convenir dans cette extraction. Lorsqu'on utilise des détergents contenant des borates pour le lavage de la verrerie, rincer très soigneusement celle-ci.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Prélever une quantité d'engrais comprise entre 2 et 10 g selon la teneur attendue en élément dans le produit. Le tableau suivant doit être utilisé pour obtenir une solution finale qui, après une dilution convenable, se situe dans l'intervalle de mesure de chaque méthode. Les échantillons seront pesés à 1 mg près.

Teneur déclarée en oligo-éléments de l'engrais (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5-10
Prise d'essai (g)	10	5	2
Masse de l'élément dans la prise d'essai (mg)	1	0,5 – 250	100-200
Volume de l'extrait V (ml)	250	500	500
Concentration de l'élément dans l'extrait (mg/l)	4	1-500	200-400

Placer la prise d'essai dans une fiole pour agitation d'un volume de 250 ou 500 ml (suivant tableau).

7.2. Mise en solution

Ajouter environ 200 ml d'eau pour une fiole de 250 ml ou 400 ml d'eau pour une fiole de 500 ml.

Boucher soigneusement. Secouer vigoureusement à la main pour bien disperser le produit. Installer la fiole sur l'agitateur. Faire fonctionner l'appareil pendant 30 minutes.

Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

7.3. Préparation de la solution pour le dosage

Filtrer immédiatement dans un flacon propre et sec. Boucher le flacon. Procéder au dosage immédiatement après la filtration.

Note

Si le filtrat se trouble progressivement, effectuer une nouvelle extraction suivant 7.1 et 7.2 dans une fiole de volume V_e . Filtrer au dessus d'une fiole jaugée d'un volume (W) préalablement séchée qui aura reçu 5 ml exactement mesurés d'une solution d'acide chlorhydrique (4.1). Interrompre la filtration juste au moment où le trait de jauge est atteint. Homogénéiser.

Dans ces conditions, la valeur de V figurant dans l'expression des résultats est:

$$V = V_e \times W / (W - 5)$$

C'est sur cette valeur V que portent les dilutions figurant à l'expression des résultats.

8. MESURES

La détermination de chaque élément sera faite sur des parties aliquotes adaptées aux méthodes spécifiques de ces éléments.

Éliminer, s'il y a lieu, sur une partie aliquote les agents chélatants ou complexants organiques selon la méthode 9.3. Il est rappelé que, pour les dosages par spectrométrie d'absorption atomique, cette élimination est généralement inutile.

MÉTHODE 9.3
**ÉLIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES
DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode d'élimination des composés organiques dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total et/ou de l'élément soluble dans l'eau est requise par l'annexe I E du présent règlement.

Note

Le plus souvent, la présence de matière organique en faible quantité n'influence pas les déterminations par spectrométrie d'absorption atomique.

3. PRINCIPE

Les composés organiques contenus dans une aliquote de l'extrait sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 0,5 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et 20 volumes d'eau.

4.2. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % H_2O_2 , $d_{20} = 1,11$ g/ml), exempte d'oligo-éléments

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

6. MODE OPÉRATOIRE

Prélever 25 ml de la solution d'extraction obtenue selon la méthode 9.1 ou la méthode 9.2 et les placer dans un bécher de 100 ml. S'il s'agit de la méthode 9.2, ajouter 5 ml de la solution d'acide chlorhydrique dilué (4.1). Ajouter ensuite 5 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.2). Couvrir avec le verre de montre. Laisser l'oxydation se développer à froid pendant environ 1 heure, puis porter progressivement à ébullition et maintenir celle-ci pendant une demi-heure. Si nécessaire, ajouter à nouveau 5 ml de peroxyde d'hydrogène dans la solution

tiédie et poursuivre la destruction des composés organiques, puis éliminer par ébullition le peroxyde d'hydrogène en excès. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 50 ml. Amener au volume avec de l'eau. Filtrer si besoin est.

On tiendra compte de cette dilution au demi pour le prélèvement des aliquotes et le calcul du pourcentage en oligo-élément du produit.

MÉTHODE 9.4
**DOSAGE DES OLIGO-ÉLÉMENTS DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE
(MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL)**

1. OBJET

Le présent document décrit un mode opératoire général pour le dosage par spectrométrie d'absorption atomique de certains oligo-éléments contenus dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total et/ou de l'élément soluble dans l'eau est requise par l'annexe I E du présent règlement.

Les adaptations de ce mode opératoire au dosage des différents oligo-éléments sont précisées dans les méthodes propres à chaque élément.

Note

Le plus souvent, la présence de matière organique en faible quantité n'influence pas les déterminations par spectrométrie d'absorption atomique.

3. PRINCIPE

Après traitement éventuel de l'extrait pour réduire ou éliminer les espèces chimiques gênantes, l'extrait est dilué de façon telle que sa concentration se situe dans la zone de réponse optimale du spectromètre pour une longueur d'onde adaptée à l'élément dosé.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l:

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 1 volume d'eau.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 0,5 mol/l:

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et 20 volumes d'eau.

4.3. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Ce réactif est utilisé pour les dosages du cobalt, du fer, du manganèse et du zinc. Il peut être réalisé à partir de:

- a) oxyde de lanthane dissous dans l'acide chlorhydrique (4.1): dans une fiole jaugée de 1 litre, mettre en suspension 11,73 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3) dans 150 ml d'eau, puis ajouter 120 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Laisser dissoudre, puis

compléter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser. Cette solution est environ 0,5 mol/l en acide chlorhydrique

- b) chlorure de lanthane, sulfate de lanthane ou nitrate de lanthane: dans une fiole jaugée de 1 litre, dissoudre 26,7 g de chlorure de lanthane heptahydraté ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou 31,2 g de nitrate de lanthane hexahydraté [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ou 26,2 g de sulfate de lanthane nonahydraté [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] dans 150 ml d'eau, puis ajouter 85 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) et compléter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser. Cette solution est environ 0,5 mol/l en acide chlorhydrique.

4.4. Solutions étalon

Pour leur préparation, se reporter aux méthodes de dosage propres à chaque oligo-élément.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique équipé et pouvant recevoir les sources émettant les raies caractéristiques des éléments à doser.

Pour son utilisation, le chimiste se conformera aux instructions du constructeur de l'appareil et devra être familier de la manipulation de celui-ci. L'appareil doit permettre d'effectuer une correction de fond afin de l'utiliser en cas de besoin (Co et Zn). Sauf indications contraires mentionnées dans la méthode relative à un élément, les gaz utilisés sont l'air et l'acétylène.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution des éléments à doser

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Prélèvement de la solution d'essai

Diluer une aliquote de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1, 9.2 ou 9.3 avec de l'eau et/ou de l'acide chlorhydrique (4.1) ou (4.2) de telle manière à obtenir dans la solution finale pour la mesure une concentration de l'élément à doser appropriée à la gamme d'étalonnage utilisée (7.2) et une concentration en acide chlorhydrique au moins 0,5 mol/l environ sans dépasser 2,5 mol/l environ.

Prélever une aliquote de la dernière solution de dilution de l'extrait, soit son volume en ml (a), et verser dans une fiole jaugée de 100 ml. Pour la détermination du cobalt, du fer, du manganèse et du zinc, ajouter 10 ml de la solution du sel de lanthane (4.3) choisi. Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Cela constitue la solution finale pour la mesure. Soit D le facteur de dilution.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Préparer une solution à blanc en effectuant tout le processus depuis l'extraction, en omettant uniquement la prise d'essai d'engrais.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

À partir de la solution étalon de travail préparée selon la méthode décrite pour chaque oligo-élément, préparer dans des fioles jaugées de 100 ml, une série d'au moins 5 solutions d'étalonnage de concentration croissante correspondant à la zone de dosage optimale de l'appareil. Le cas échéant, ajuster la concentration en acide chlorhydrique la plus proche possible de celle de la solution diluée pour l'essai (6.2). Pour la détermination du cobalt, du fer, du manganèse et du zinc, ajouter 10 ml de la même solution de sel de lanthane (4.3) utilisée en 6.2. Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

7.3. Mesures

Préparer le spectromètre (5) pour les mesures et régler la longueur d'onde à la valeur précisée dans la méthode propre à l'élément à doser.

Pulvériser successivement à trois reprises et en notant chaque résultat, les solutions d'étalonnage (7.2), la solution d'essai (6.2) et la solution à blanc (7.1), en prenant soin de rincer à fond l'instrument à l'eau distillée entre chaque pulvérisation.

Établir la courbe d'étalonnage en plaçant en ordonnée la valeur moyenne des résultats donnés par le spectromètre pour chacune des solutions d'étalonnage (7.2) et en abscisse les concentrations correspondantes de l'élément dosé, exprimées en µg/ml.

À partir de cette courbe, déterminer les concentrations en élément dosé dans la solution d'essai (6.2) et dans l'essai à blanc (7.1), ces concentrations sont respectivement notées (x_s) et (x_b) et exprimées en µg par ml.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en élément (E) de l'engrais est égal à:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

E est la quantité d'élément dosé exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en µg/ml;

x_b est la concentration de la solution d'essai (7.1), en µg/ml;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D:

Si $(a_1), (a_2), (a_3), \dots, (a_i)$ et (a) sont les aliquotes et $(v_1), (v_2), (v_3), \dots, (v_i)$ et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 9.5
DOSAGE DU BORE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE À L'AZOMÉTHINE-H

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du bore dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (bore) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (bore) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

L'ion borate forme avec une solution d'azométhine-H un complexe jaune dont la concentration est déterminée par spectrométrie d'absorption moléculaire à 410 nm. Les ions susceptibles d'interférer sont masqués par l'EDTA.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution tampon à l'EDTA

Introduire dans une fiole jaugée de 500 ml contenant 300 ml d'eau

- 75 g d'acétate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$);
- 10 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (Na_2EDTA);
- 40 ml d'acide acétique (CH_3COOH $d_{20} = 1,05$ g/ml).

Compléter avec de l'eau. Homogénéiser. Le pH de la solution, vérifié à l'électrode de verre, doit être de $4,8 \pm 0,1$.

4.2. Solution d'azométhine-H

Dans une fiole jaugée de 200 ml, placer

- 10 ml de la solution tampon (4.1);
- 400 mg d'azométhine-H ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NnaO}_8\text{S}_2$);
- 2 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

Compléter au volume et homogénéiser. Ne pas préparer de grandes quantités de ce réactif qui n'est stable que pendant quelques jours.

4.3. Solution étalon de bore

4.3.1. Solution mère de bore à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre avec de l'eau, 0,5719 g d'acide borique (H_2BO_3). Compléter avec de l'eau. Homogénéiser. Transférer dans un flacon en plastique et stocker au réfrigérateur.

4.3.2. Solution étalon de travail de bore à 10 µg/ml

Placer 50 ml de la solution mère (4.3.1) dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre équipé pour l'absorption moléculaire, muni de cuves à parcours optique de 10 mm et réglé à 410 nm de longueur d'onde.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du bore

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Diluer avec de l'eau une aliquote de l'extrait (6.1) de façon à obtenir une concentration en bore appropriée au dosage selon (7.2). Deux dilutions successives peuvent être nécessaires. Soit D le facteur de dilution.

6.3. Préparation de la solution de correction

Si la solution d'essai (6.2) est colorée, préparer une solution de correction correspondante en plaçant dans une fiole en plastique 5 ml de la solution d'essai (6.2), 5 ml de la solution tampon à l'EDTA (4.1) et 5 ml d'eau. Homogénéiser.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de l'essai à blanc

Préparer une solution à blanc en effectuant tout le processus depuis l'extraction, en omettant uniquement la prise d'essai d'engrais.

7.2. Préparation des solutions d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, placer 0, 5, 10, 15, 20 et 25 ml de la solution étalon de travail (4.3.3). Compléter à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser. Ces solutions contiennent de 0 à 2,5 µg/ml de bore.

7.3. Développement de la couleur

Dans une série de fioles en plastique, placer 5 ml des solutions d'étalonnage (7.2), de la solution d'essai (6.2), et de l'essai à blanc (7.1). Ajouter 5 ml de la solution tampon à l'EDTA (4.1). Ajouter 5 ml de la solution d'azométhine-H (4.2).

Homogénéiser et laisser la couleur se développer à l'obscurité pendant 2 heures et demie à 3 heures.

7.4. Mesures

Mesurer les absorbances des solutions (7.3) et éventuellement la solution de correction (6.3) à la longueur d'onde de 410 nm en utilisant l'eau comme référence. Rincer à l'eau les cuves avant chaque nouvelle mesure.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Préparer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse les concentrations des solutions d'étalonnage (7.2) et en ordonnée les valeurs correspondantes des absorbances (7.4) données par le spectrophotomètre.

À partir de la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration en bore (B) de l'essai à blanc (7.1), la concentration en bore (B) de la solution d'essai (6.2) et le cas échéant, si la solution d'essai est colorée, la concentration corrigée de la solution d'essai. Pour calculer cette dernière, soustraire la valeur de l'absorbance de la solution de correction (6.3) de la valeur de l'absorbance de la solution d'essai (6.2) et déterminer la concentration corrigée de la solution d'essai. La concentration de la solution d'essai (6.2) ou la concentration corrigée de la solution d'essai est notée (x_s). La concentration de l'essai à blanc est notée (x_b).

Le pourcentage en bore de l'engrais est:

$$B \% = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$B \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

où

B est le pourcentage en bore de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2) ou la concentration corrigée de la solution d'essai, en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de l'essai à blanc (7.1) en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: si (a1), (a2) sont les aliquotes successives et (v1), (v2) les volumes correspondant à leur dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

MÉTHODE 9.6
DOSAGE DU COBALT DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du cobalt dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (cobalt) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (cobalt) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable des extraits, le cobalt est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 9.4, point 4.3.

4.4. Solutions étalons de cobalt

4.4.1. Solution mère de cobalt à 1 000 µg/ml

Dans un bécher de 250 ml, dissoudre 1 g de cobalt métal pesé à 0,1 mg près dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Laisser refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.4.2. Solution de travail de cobalt à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, placer 10 ml de la solution mère (4.4.1). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique: voir méthode 9.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de raies caractéristiques du cobalt (240,7 nm). L'appareil doit être équipé d'un correcteur de fond de flamme.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du cobalt

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 9.4, point 6.2. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) d'une solution de sel de lanthane (4.3).

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Voir méthode 9.4, point 7.1. La solution d'essai à blanc doit contenir 10 % (v/v) de la solution de sel de lanthane utilisée au point 6.2.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 à 5 µg/ml de cobalt, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de travail (4.4.2). Le cas échéant, ajuster la concentration en acide chlorhydrique le plus proche possible de celle de la solution d'essai. Ajouter dans chaque fiole 10 ml de la solution de sel de lanthane utilisée en 6.2. Ajuster à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Ces solutions renferment respectivement: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 µg/ml de cobalt.

7.3. Mesures

Voir méthode 9.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 240,7 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 9.4, point 8.

Le pourcentage en cobalt de l'engrais est égal à:

$$Co \% = [x_s - x_b] \times V \times D / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$\text{Co \%} = [x_s - x_b] \times V \times 2D / (M \times 10^4)$$

où

Co est le pourcentage en cobalt de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (7.1), en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) et (a) sont les aliquotes et (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 9.7
DOSAGE DU CUIVRE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du cuivre dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (cuivre) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (cuivre) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable des extraits, le cuivre est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml), exempte d'oligo-éléments

4.4. Solutions étalons de cuivre

4.4.1. Solution mère de cuivre à 1 000 µg/ml

Dans un bécher de 250 ml, dissoudre 1 g de cuivre pesé à 0,1 mg près, dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) en y ajoutant 5 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.3). Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.4.2. Solution de travail de cuivre à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 200 ml, placer 20 ml de la solution mère (4.4.1). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre équipé pour l'absorption atomique: voir méthode 9.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de raies caractéristiques du cuivre (324,8 nm).

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du cuivre

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 9.4, point 6.2.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Voir méthode 9.4, point 7.1.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 à 5 µg/ml de cuivre, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de travail (4.4.2). Le cas échéant ajuster la concentration en acide chlorhydrique le plus proche possible de celle de la solution d'essai (6.2). Ajuster à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Ces solutions renferment respectivement: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 µg/ml de cuivre.

7.3. Mesures

Voir méthode 9.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 324,8 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 9.4, point 8.

Le pourcentage de cuivre de l'engrais est égal à:

$$\text{Cu \%} = [x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$\text{Cu \%} = [x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

Cu est la quantité de cuivre exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (7.1), en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) et (a) sont les aliquotes et (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 9.8
DOSAGE DU FER DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du fer dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (fer) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (fer) est requise par l'annexe 1 E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable des extraits, le fer est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml), exempte d'oligo-éléments

4.4. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 9.4, point 4.3.

4.5. Solution étalon de fer

4.5.1. Solution mère de fer à 1 000 µg/ml

Dissoudre dans un bécher de 500 ml 1 g de fer en fil pesé à 0,1 mg près, dans 200 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) en y ajoutant 15 ml de peroxyde d'hydrogène (4.3). Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Laisser refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.5.2. *Solution de travail de fer à 100 µg/ml*

Dans une fiole jaugée de 200 ml, placer 20 ml de la solution mère (4.5.1). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique: voir méthode 9.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de raies caractéristiques du fer (248,3 nm).

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du fer

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 9.4, point 6.2. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) d'une solution de sel de lanthane.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Voir méthode 9.4 (7.1). La solution d'essai à blanc doit contenir 10 % (v/v) de la solution de sel de lanthane utilisée en 6.2.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 et 10 µg/ml de fer, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution de travail (4.5.2). Le cas échéant, ajuster la concentration en acide chlorhydrique le plus proche possible de celle de la solution d'essai. Ajouter 10 ml de la solution de sel de lanthane utilisée au point 6.2. Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Ces solutions contiennent respectivement 0, 2, 4, 6, 8 et 10 µg/ml de fer.

7.3. Mesures

Voir méthode 9.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 248,3 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 9.4, point 8.

Le pourcentage en fer de l'engrais est égal à:

$$\text{Fe \%} = [x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$\text{Fe \%} = [x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

Fe est la quantité de fer exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (7.1), en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) et (a) sont les aliquotes et (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 9.9
DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du manganèse dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (manganèse) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (manganèse) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable des extraits, le manganèse est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 9.4, point 4.3.

4.4. Solutions étalons de manganèse

4.4.1. Solution mère de manganèse à 1 000 µg/ml

Dans un bécher de 250 ml, dissoudre 1 g de manganèse en poudre pesé à 0,1 mg près, dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Laisser refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.4.2. Solution de travail de manganèse à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 200 ml, diluer 20 ml de la solution mère (4.4.1) avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique: voir méthode 9.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de raies caractéristiques du manganèse (279,6 nm).

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du manganèse

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 9.4, point 6.2. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) d'une solution de sel de lanthane (4.3).

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Voir méthode 9.4, point 7.1. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) de la solution de sel de lanthane utilisé au point 6.2.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 à 5 µg/ml de manganèse, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de travail (4.4.2). Le cas échéant ajuster la concentration en acide chlorhydrique le plus proche possible de celle de la solution d'essai. Ajouter dans chaque fiole 10 ml de la solution de sel de lanthane utilisée en 6.2. Ajuster à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Ces solutions renferment respectivement: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 µg/ml de manganèse.

7.3. Mesures

Voir méthode 9.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 279,6 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 9.4, point 8.

Le pourcentage en manganèse de l'engrais est égal à:

$$\text{Mn \%} = [x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$\text{Mn \%} = [x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

Mn est la quantité de manganèse exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (7.1), en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) et (a) sont les aliquotes et (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 9.10
DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'UN COMPLEXE
AVEC LE THIOCYANATE D'AMMONIUM

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du molybdène dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (molybdène) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (molybdène) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Le molybdène (V) forme en milieu acide avec les ions SCN un complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$.

Le complexe molybdique est extrait par l'acétate de n-butyle. Les ions gênants comme le fer sont éliminés en phase aqueuse. La coloration jaune-orangée est déterminée par spectrométrie d'absorption moléculaire à 470 nm.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution à 70 mg/l de cuivre en milieu chlorhydrique 1,5 mol/l

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 275 mg de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pesé à 0,1 mg près, avec 250 ml de la solution d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.3. Solution d'acide ascorbique à 50 g/l

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml dissoudre, avec de l'eau, 50 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau, homogénéiser et conserver au réfrigérateur.

4.4. Acétate de n-butyle

4.5. Solution 0,2 mol/l de thiocyanate d'ammonium

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre, avec de l'eau 15,224 g de NH_4SCN . Compléter à 1 000 ml avec de l'eau, homogénéiser et conserver dans un flacon coloré.

4.6. Solution de chlorure d'étain à 50 g/l en milieu chlorhydrique 2 mol/l

La solution doit être parfaitement claire et préparée immédiatement avant son emploi. Utiliser du chlorure d'étain très pur, sinon la solution n'est pas limpide.

Pour la préparation de 100 ml de solution, dissoudre 5 g de chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 35 ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) 6 mol/l (4.1). Ajouter 10 ml de la solution de cuivre (4.2). Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.7. Solutions étalons de molybdène

4.7.1. Solution mère de molybdène à 500 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 0,920 g de molybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ pesé à 0,1 mg près avec de l'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Compléter à 1 000 ml avec cette même solution et homogénéiser.

4.7.2. Solution intermédiaire de molybdène à 25 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 500 ml, placer 25 ml de la solution mère (4.7.1). Compléter à 500 ml avec de l'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) et homogénéiser.

4.7.3. Solution de travail de molybdène à 2,5 µg/ml

Introduire 10 ml de la solution intermédiaire (4.7.2) dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter à 100 ml avec de l'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) et homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

5.1. Spectromètre pour absorption moléculaire réglé à 470 nm équipé de cuves de 20 mm de parcours optique

5.2. Ampoule à décanter de 200 ou 250 ml

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du molybdène

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Diluer avec la solution d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) une aliquote de l'extrait (6.1) de façon à obtenir une concentration en molybdène appropriée. Soit D le facteur de dilution.

Prélever dans la dernière solution de dilution une aliquote (a) contenant de 1 à 12 µg de molybdène, et la placer dans l'ampoule à décanter (5.2). Compléter à 50 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1).

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de l'essai à blanc

Préparer une solution à blanc en effectuant tout le processus depuis l'extraction, en omettant uniquement la prise d'essai d'engrais.

7.2. Préparation des solutions de la gamme d'étalonnage

Préparer une série d'au moins 6 étalons de teneur croissante correspondant à la zone de réponse optimale de l'appareil.

Pour un intervalle compris entre 0 et 12,5 µg de molybdène on placera respectivement 0, 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de travail (4.7.3) dans les ampoules à décanter (5.2). On ajoutera le complément à 50 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Les ampoules contiennent respectivement: 0, 2,5, 5, 7,5, 10 et 12,5 µg de molybdène.

7.3. Développement et séparation du complexe

Dans chaque ampoule (6.2, 7.1, et 7.2), ajouter successivement, dans l'ordre:

- 10 ml de la solution de cuivre (4.2)
- 20 ml de la solution d'acide ascorbique (4.3);

Homogénéiser et attendre 2 à 3 minutes. Puis ajouter:

- 10 ml d'acétate de n-butyle (4.4), à l'aide d'une pipette de précision
- 20 ml de la solution de thiocyanate (4.5).

Agiter pendant une minute pour extraire le complexe dans la phase organique, après la séparation des deux phases, soutirer totalement la phase aqueuse et la rejeter. Laver ensuite la phase organique avec:

- 10 ml de la solution de chlorure d'étain (4.6).

Agiter pendant 1 minute. Laisser décanter et éliminer complètement la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un tube à essai, cela permet de rassembler les gouttes d'eau en suspension

7.4. Mesures

Mesurer les absorbances des solutions (7.3) à la longueur d'onde de 470 nm en utilisant la solution de la gamme d'étalonnage (7.2) à 0 µg/ml de molybdène comme référence.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Préparer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse les masses correspondantes en µg de molybdène des solutions d'étalonnage (7.2) et en ordonnée les valeurs correspondantes des absorbances (7.4) données par le spectromètre.

Déterminer à partir de la courbe d'étalonnage les masses en molybdène de la solution d'essai (6.2) et de l'essai à blanc (7.1). Ces masses sont respectivement notées (x_s) et (x_b).

Le pourcentage en molybdène de l'engrais est:

$$\text{Mo \%} = [x_s - x_b] \times V/a \times D / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$\text{Mn \%} = [x_s - x_b] \times V/a \times 2D / (M \times 10^4)$$

où

Mo est la quantité de molybdène exprimée en pourcentage de l'engrais;

a est le volume de l'aliquote prélevée dans la dernière solution de dilution (6.2), en ml;

x_s est la masse de molybdène dans la solution d'essai (6.2), en μg ;

x_b est la masse de molybdène dans l'essai à blanc (7.1) correspondant au même volume (a) que l'aliquote d'essai (6.2), en μg ;

V est le volume de la solution d'extrait obtenue suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1), (a_2) sont les aliquotes successives et (v_1), (v_2) les volumes correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2)$$

MÉTHODE 9.11
DOSAGE DU ZINC DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du zinc dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 9.1 et 9.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (zinc) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (zinc) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable des extraits, le zinc est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 9.4, point 4.3.

4.4. Solutions étalons de zinc

4.4.1 Solution mère de zinc à 1 000 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 1 g de zinc en poudre ou en plaques pesé à 0,1 mg près dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Après dissolution complète, compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Homogénéiser.

4.4.2. Solution de travail de zinc à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 200 ml, diluer 20 ml de la solution mère (4.4.1) avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique: voir méthode 9.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de raies caractéristiques du zinc (213,8 nm). L'appareil doit être équipé d'un correcteur de fond de flamme.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du zinc

Voir méthodes 9.1 et/ou 9.2 et, le cas échéant, 9.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 9.4, point 6.2. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) d'une solution de sel de lanthane (4.3).

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Voir méthode 9.4, point 7.1. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) de la solution de sel de lanthane utilisé au point 6.2.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 et 5 µg/ml de zinc, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 et 5 ml de la solution de travail (4.4.2). Le cas échéant ajuster la concentration en acide chlorhydrique le plus proche possible de celle de la solution d'essai. Ajouter dans chaque fiole 10 ml de la solution de sel de lanthane utilisée en 6.2. Ajuster à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Ces solutions renferment respectivement: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 µg/ml de zinc.

7.3. Mesures

Voir méthode 9.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 213,8 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 9.4, point 8.

Le pourcentage en zinc de l'engrais est égal à:

$$\text{Zn \%} = [x_s - x_b] \times V \times D / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 9.3 a été utilisée:

$$\text{Zn \%} = [x_s - x_b] \times V \times 2D / (M \times 10^4)$$

où

Zn est la quantité de zinc exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (7.1), en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) et (a) sont les aliquotes et (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODES 10 OLIGO-ÉLÉMENTS D'UNE TENEUR SUPÉRIEURE À 10 %

MÉTHODE 10.1 EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS TOTAUX

1. OBJET

Le présent document fixe la méthode pour l'extraction des oligo-éléments suivants: bore total, cobalt total, cuivre total, fer total, manganèse total, molybdène total et zinc total. L'objectif est d'opérer le minimum d'extractions de manière à utiliser autant que possible le même extrait pour la détermination de la teneur totale de chacun des oligo-éléments énumérés ci-dessus.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode concerne les engrais communautaires visés à l'annexe I E du présent règlement et contenant un ou plusieurs des oligo-éléments suivants: bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc. Elle s'applique pour la détermination de chaque oligo-élément dont la teneur déclarée est supérieure à 10 %.

3. PRINCIPE

Mise en solution dans l'acide chlorhydrique dilué porté à ébullition.

Note

L'extraction est empirique et peut être plus ou moins complète selon le produit ou les autres constituants de l'engrais. En particulier, pour certains oxydes de manganèse, les quantités extraites peuvent être nettement plus basses que la totalité du manganèse contenu dans le produit. Il appartient aux fabricants d'engrais de s'assurer que la teneur déclarée correspond effectivement à la quantité solubilisée dans les conditions de la méthode.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 1 volume d'eau.

4.2. Ammoniaque concentrée (NH₄OH, $d_{20} = 0,9$ g/ml)

5. APPAREILLAGE

5.1. Plaque chauffante électrique à température réglable

5.2. pH-mètre

Note

Si le dosage du bore sur l'extrait est prévu, ne pas utiliser de verrerie borosilicatée. Le Téflon ou la silice peuvent convenir dans cette extraction. Lorsqu'on utilise des détergents contenant des borates pour le lavage de la verrerie, rincer très soigneusement celle-ci.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Peser une quantité d'engrais de 1 ou 2 g selon la teneur déclarée en élément dans le produit. Le tableau suivant doit être utilisé pour obtenir une solution finale qui, après une dilution convenable, se situe dans l'intervalle de mesure de chaque méthode. Les échantillons seront pesés à 1 mg près.

Teneur déclarée en oligo-éléments de l'engrais (%)	> 10 < 25	≥ 25
Prise d'essai (g)	2	1
Masse de l'élément dans la prise d'essai (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volume de l'extrait V (ml)	500	500
Concentration de l'élément dans l'extrait (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Les prises d'essai seront placées dans des béchers de 250 ml.

7.2. Mise en solution

Si nécessaire, humecter la prise d'essai par un peu d'eau, ajouter en premier par petites fractions et avec précaution, un volume d'acide chlorhydrique dilué (4.1), à raison de 10 ml par gamme d'engrais mis en œuvre, puis ajouter environ 50 ml d'eau. Couvrir le bécher avec un verre de montre et mélanger. Porter à ébullition sur plaque chauffante et maintenir 30 minutes. Laisse refroidir en agitant de temps en temps. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser. Filtrer sur filtre sec, dans un récipient sec. Rejeter les premières portions du filtrat. L'extrait doit être parfaitement limpide.

Il est recommandé de procéder sans délai au dosage sur des parties aliquotes du filtrat clair. Sinon, boucher le récipient.

Note

Cas des extraits où l'on doit déterminer la teneur en bore: Ils doivent être ramenés à un pH compris entre 4 et 6 avec de l'ammoniaque concentrée (4.2).

8. DOSAGES

La détermination de chaque élément sera faite sur des parties aliquotes adaptées aux méthodes spécifiques de ces éléments.

Les méthodes 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 et 10.10 ne peuvent pas servir à déterminer des éléments présents sous une forme chélatée ou complexe. Dans ces cas, il convient de recourir à la méthode 10.3 avant la détermination.

Dans les déterminations par spectrométrie d'absorption atomique (méthodes 10.8 et 10.11), ce type de traitement peut ne pas s'avérer nécessaire.

MÉTHODE 10.2

EXTRACTION DES OLIGO-ÉLÉMENTS SOLUBLES DANS L'EAU

1. OBJET

Le présent document fixe la méthode d'extraction des formes solubles dans l'eau des oligo-éléments suivants: bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc. L'objectif est d'opérer le minimum d'extractions de manière à utiliser autant que possible le même extrait pour la détermination de la teneur de chacun des oligo-éléments énumérés ci-dessus.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode concerne les engrais communautaires visés à l'annexe I E du présent règlement et contenant un ou plusieurs des oligo-éléments suivants: bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc. Elle s'applique pour la détermination de chaque oligo-élément dont la teneur déclarée est supérieure à 10 %.

3. PRINCIPE

Les éléments sont extraits par agitation de l'engrais dans l'eau à la température de 20 ± 2 °C.

Note

L'extraction est empirique et peut être plus ou moins complète.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 1 volume d'eau.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur rotatif réglé à environ 35 à 40 rotations par minute

Note

Si le dosage du bore sur l'extrait est prévu, ne pas utiliser de verrerie borosilicatée. Le Téflon ou la silice peuvent convenir dans cette extraction. Lorsqu'on utilise des détergents contenant des borates pour le lavage de la verrerie, rincer très soigneusement celle-ci.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Prélever une quantité d'engrais de 1 ou 2 g selon la teneur attendue en élément dans le produit. Le tableau suivant doit être utilisé pour obtenir une solution finale qui, après une dilution convenable, se situe dans l'intervalle de mesure de chaque méthode. Les échantillons seront pesés à 1 mg près.

Teneur déclarée en oligo-éléments de l'engrais (%)	> 10 < 25	≥ 25
Prise d'essai (g)	2	1
Masse de l'élément dans la prise d'essai (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volume de l'extrait V (ml)	500	500
Concentration de l'élément dans l'extrait (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Placer la prise d'essai dans une fiole pour agitation d'un volume de 500 ml.

7.2. Mise en solution

Ajouter environ 400 ml d'eau.

Boucher soigneusement. Secouer vigoureusement à la main pour bien disperser le produit. Installer la fiole sur l'agitateur. Faire fonctionner l'appareil pendant 30 minutes.

Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

7.3. Préparation de la solution d'essai

Filtrer immédiatement dans un flacon propre et sec. Boucher le flacon. Procéder au dosage immédiatement après la filtration.

Note

Si le filtrat se trouble progressivement, effectuer une nouvelle extraction suivant 7.1 et 7.2 dans une fiole de volume V_e . Filtrer au dessus d'une fiole jaugée d'un volume (W) préalablement séchée qui aura reçu 5 ml exactement mesurés d'une solution d'acide chlorhydrique (4.1). Interrompre la filtration juste au moment où le trait de jauge est atteint. Homogénéiser.

Dans ces conditions, la valeur de V figurant dans l'expression des résultats est:

$$V = V_e \times W / (W - 5)$$

C'est sur cette valeur V que portent les dilutions figurant à l'expression des résultats.

8. DOSAGES

La détermination de chaque élément sera faite sur des parties aliquotes adaptées aux méthodes spécifiques de ces éléments.

Les méthodes 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 et 10.10 ne peuvent pas servir à déterminer des éléments présents sous une forme chélatée ou complexe. Dans ces cas, il convient de recourir à la méthode 10.3 avant la détermination.

Dans les déterminations par spectrométrie d'absorption atomique (méthodes 10.8 et 10.11), ce type de traitement peut ne pas s'avérer nécessaire.

MÉTHODE 10.3
**ÉLIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES
DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS**

1. OBJET

Le présent document fixe une méthode d'élimination des composés organiques dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 et 10.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total et/ou de l'élément soluble dans l'eau est requise par l'annexe I E du présent règlement.

Note

Le plus souvent, la présence de matière organique en faible quantité n'influence pas les déterminations par spectrométrie d'absorption atomique.

3. PRINCIPE

Les composés organiques contenus dans une aliquote de l'extrait sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 0,5 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 20 volumes d'eau.

4.2. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % H_2O_2 , $d_{20} = 1,11$ g/ml), exempte d'oligo-éléments

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

6. MODE OPÉRATOIRE

Prélever 25 ml de la solution d'extraction obtenue selon la méthode 10.1 ou la méthode 10.2 et les placer dans un bécher de 100 ml. S'il s'agit de la méthode 10.2, ajouter 5 ml de la solution d'acide chlorhydrique dilué (4.1). Ajouter ensuite 5 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.2). Couvrir avec le verre de montre. Laisser l'oxydation se développer à froid pendant environ 1 heure, puis porter progressivement à ébullition et maintenir celle-ci pendant une demi-heure. Si nécessaire, ajouter à nouveau 5 ml de peroxyde d'hydrogène dans la solution

tiédie et poursuivre la destruction des composés organiques, puis éliminer par ébullition le peroxyde d'hydrogène en excès. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 50 ml. Amener au volume avec de l'eau. Homogénéiser. Filtrer si besoin est.

On tiendra compte de cette dilution au demi pour le prélèvement des aliquotes et le calcul du pourcentage en oligo-élément du produit.

MÉTHODE 10.4
**DOSAGE DES OLIGO-ÉLÉMENTS DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE
(MODE OPÉRATOIR GÉNÉRAL)**

1. OBJET

Le présent document décrit un mode opératoire général pour le dosage par spectrométrie d'absorption atomique du fer et du zinc contenu dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 et 10.2, pour lesquels une déclaration en fer ou zinc total et/ou soluble dans l'eau est requise par l'annexe IE du présent règlement.

Les adaptations de ce mode opératoire au dosage des différents oligo-éléments sont précisées dans les méthodes propres à chaque élément.

Note

Le plus souvent, la présence de matière organique en faible quantité n'influence pas les déterminations par spectrométrie d'absorption atomique.

3. PRINCIPE

Après traitement éventuel de l'extrait pour réduire ou éliminer les espèces chimiques gênantes, l'extrait est dilué de façon telle que sa concentration se situe dans la zone de réponse optimale du spectromètre pour une longueur d'onde adaptée à l'élément dosé.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 6 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) à 1 volume d'eau.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué, environ 0,5 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et 20 volumes d'eau.

4.3. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Ce réactif est utilisé pour les dosages du fer et du zinc. Il peut être réalisé à partir de:

- a) oxyde de lanthane dissous dans l'acide chlorhydrique (4.1): dans une fiole jaugée de 1 litre, mettre en suspension 11,73 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3) dans 150 ml d'eau, puis ajouter 120 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Laisser dissoudre, puis

compléter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser. Cette solution est environ 0,5 mol/l en acide chlorhydrique; ou

- b) chlorure de lanthane, sulfate de lanthane ou nitrate de lanthane: dans une fiole jaugée de 1 litre, dissoudre 26,7 g de chlorure de lanthane heptahydraté ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou 31,2 g de nitrate de lanthane hexahydraté [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ou 26,2 g de sulfate de lanthane nonahydraté [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] dans 150 ml d'eau, puis ajouter 85 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Laisser dissoudre, puis compléter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser. Cette solution est environ 0,5 mol/l en acide chlorhydrique.

4.4. Solutions étalon

Pour leur préparation, se reporter aux méthodes de dosage propres à chaque oligo-élément.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique équipé et pouvant recevoir les sources émettant les raies caractéristiques des éléments à doser.

Pour son utilisation, le chimiste se conformera aux instructions du constructeur de l'appareil et devra être familier de la manipulation de celui-ci. L'appareil doit permettre d'effectuer une correction de fond afin de l'utiliser en cas de besoin (par exemple Zn). Sauf indications contraires mentionnées dans la méthode relative à un élément, les gaz utilisés sont l'air et l'acétylène.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution des éléments à doser

Voir méthodes 10.1 et/ou 10.2 et, le cas échéant, 10.3.

6.2. Prélèvement de la solution d'essai

Diluer une aliquote de l'extrait obtenu suivant la méthode 10.1, 10.2 ou 10.3 avec de l'eau et/ou de l'acide chlorhydrique (4.1) ou (4.2) de telle manière à obtenir dans la solution finale pour la mesure une concentration de l'élément à doser appropriée à la gamme d'étalonnage utilisée (7.2) et une concentration en acide chlorhydrique au moins 0,5 mol/l environ sans dépasser 2,5 mol/l environ.

La solution finale doit être obtenue en plaçant une aliquote de l'extrait dilué dans une fiole jaugée de 100 ml. Le volume de cette aliquote doit être de (a) ml. Ajouter 10 ml de la solution du sel de lanthane (4.3) choisi. Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Soit D le facteur de dilution.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Préparer une solution à blanc en effectuant tout le processus depuis l'extraction, en omettant uniquement la prise d'essai d'engrais.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

À partir de la solution étalon de travail préparée selon la méthode décrite pour chaque oligo-élément, préparer dans des fioles jaugées de 100 ml, une série d'au moins 5 solutions d'étalonnage de concentration croissante correspondant à la zone de dosage optimale de l'appareil. Le cas échéant, ajuster la concentration en acide chlorhydrique la plus proche possible de celle de la solution diluée pour l'essai (6.2). Pour la détermination du fer ou du zinc, ajouter 10 ml de la même solution de sel de lanthane (4.3) utilisée en (6.2). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

7.3. Mesures

Préparer le spectromètre (5) pour les mesures et régler la longueur d'onde à la valeur précisée dans la méthode propre à l'élément à doser.

Pulvériser successivement à trois reprises et en notant chaque résultat, les solutions d'étalonnage (7.2), la solution d'essai (6.2) et la solution à blanc (7.1), en prenant soin de rincer à fond l'instrument à l'eau distillée entre chaque pulvérisation.

Établir la courbe d'étalonnage en plaçant en ordonnée la valeur moyenne des résultats donnés par le spectromètre pour chacune des solutions d'étalonnage (7.2) et en abscisse les concentrations correspondantes de l'élément dosé, exprimées en µg/ml.

À partir de cette courbe, déterminer les concentrations en élément dosé dans la solution d'essai (6.2) et dans l'essai à blanc (7.1), ces concentrations sont respectivement notées (x_s) et (x_b) et exprimées en µg par ml.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en élément (E) de l'engrais est égal à:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 10.3 a été utilisée:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

E est la quantité d'élément dosé exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en µg/ml;

x_b est la concentration de la solution d'essai (7.1), en µg/ml;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D:

Si $(a_1), (a_2), (a_3), \dots, (a_i)$ et (a) sont les aliquotes et $(v_1), (v_2), (v_3), \dots, (v_i)$ et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 10.5
DOSAGE DU BORE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR TITRATION ACIDIMÉTRIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode pour le dosage du bore dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 et 10.2, pour lesquels une déclaration de l'élément total (bore) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (bore) est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

L'ion borate forme avec le mannitol un complexe mannitoborique selon la réaction:



Le complexe est titré par une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à un pH de 6,3.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'indicateur coloré au rouge de méthyle

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) dans 50 ml d'éthanol à 95 %. Porter le volume à 100 ml avec de l'eau. Homogénéiser.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique dilué, environ 0,5 mol

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) à 20 volumes d'eau.

4.3. Liqueur d'hydroxyde de sodium: environ 0,5 mol/l

Elle doit être exempte de dioxyde de carbone. Dans une fiole jaugée de 1 litre contenant environ 800 ml d'eau bouillie, dissoudre 20 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) en pastilles. Lorsque la solution est refroidie, compléter à 1 000 ml avec de l'eau bouillie et homogénéiser.

4.4. Solution titrée d'hydroxyde de sodium: environ 0,025 mol/l

Elle doit être exempte de dioxyde de carbone. Diluer 20 fois la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 mol/l (4.3) avec de l'eau bouillie et homogénéiser. Sa valeur exprimée en bore (B) sera déterminée (point 9).

4.5. Solution étalon de bore à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre, avec de l'eau, 0,5719 g d'acide borique (H_3BO_3) pesés à 0,1 mg près. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser. Transférer dans un flacon en plastique et stocker au réfrigérateur.

4.6. D-Mannitol ($C_6H_{14}O_6$) en poudre

4.7. Chlorure de sodium (NaCl)

5. APPAREILLAGE

5.1. pH-mètre avec électrode de verre

5.2. Agitateur magnétique

5.3. Bécher de 400 ml avec barreau de Téflon

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du bore

Voir méthodes 10.1, 10.2 et, le cas échéant, 10.3.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Essai

Dans l'extrait (6.1), prélever une aliquote (a) contenant 2 à 4 mg de bore (B) et la placer dans le bécher de 400 ml (5.3). Ajouter 150 ml d'eau.

Ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur coloré (4.1).

Dans le cas de l'extraction par la méthode 10.2, acidifier en ajoutant de l'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2) jusqu'au virage de l'indicateur coloré, puis ajouter 0,5 ml d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2) en excès.

Après avoir ajouté 3 g de chlorure de sodium (4.7), porter à ébullition pour chasser le dioxyde de carbone. Laisser refroidir. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique (5.2), y plonger les électrodes du pH-mètre (5.1) préalablement étalonné.

Ajuster le pH à 6,3 exactement, d'abord avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 mol/l (4.3), puis avec la solution 0,025 mol/l (4.4) pour finir.

Ajouter 20 g de D-mannitol (4.6), dissoudre complètement et homogénéiser. Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 mol/l (4.4) jusqu'à pH 6,3 (stabilité d'au moins 1 minute). Soit X_1 le volume nécessaire.

8. ESSAI À BLANC

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions depuis la mise en solution, en omettant seulement l'engrais. Soit X_0 le volume nécessaire.

9. VALEUR EN BORE (B) DE LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM (4.4)

Prélever à l'aide d'une pipette 20 ml (soit 2,0 mg de bore B) de la solution étalon (4.5), verser dans un bécher de 400 ml et ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur coloré (4.1). Ajouter 3 g de chlorure de sodium (4.7) et de la solution d'acide chlorhydrique (4.2) jusqu'au virage de la solution d'indicateur coloré (4.1).

Compléter le volume à environ 150 ml et porter doucement à ébullition pour éliminer le dioxyde de carbone. Laisser refroidir. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique (5.2), y plonger les électrodes du pH-mètre (5.1). Ajuster le pH à 6,3 exactement, d'abord avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 mol/l (4.3), puis avec la solution 0,025 mol/l (4.4) pour finir.

Ajouter 20 g de D-mannitol (4.6), dissoudre complètement et homogénéiser. Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 mol/l (4.4) jusqu'à pH 6,3 (stabilité d'au moins 1 minute). Soit V_1 le volume nécessaire.

Faire un essai à blanc de la même façon en substituant 20 ml d'eau à la solution étalon, soit V_0 le volume nécessaire.

L'équivalence (F) en bore (B) de la solution titrée de NaOH (4.4) est la suivante:

$$F \text{ (en mg/ml)} = 2 / (V_1 - V_0)$$

1 ml de solution d'hydroxyde de sodium à exactement 0,025 mol/l correspond à 0,27025 mg de bore (B).

10. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en bore de l'engrais est:

$$B \text{ (\%)} = \frac{(x_1 - x_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

où

B (%) est le pourcentage en bore (B) de l'engrais;

X_1 est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 mol/l (4.4) en ml nécessaire pour la solution d'essai;

X_0 est le volume de la solution M d'hydroxyde de sodium 0,025 mol/l (4.4) en ml nécessaire pour la solution à blanc;

F est l'équivalence en bore (B) de la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 mol/l (4.4) en mg/ml;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en ml;

a est le volume de l'aliquote (7.1) prélevé dans l'extrait (6.1), en ml;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en grammes.

MÉTHODE 10.6
DOSAGE DU COBALT DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE AVEC LE 1-NITROSO-2-NAPHTOL

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du cobalt dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de la teneur en cobalt est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Le cobalt III donne avec le 1-nitroso-2-naphtol un précipité rouge $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Après traitement convenable de l'extrait, le cobalt présent est oxydé à l'état de cobalt III, puis précipité en milieu acétique, par une solution de 1-nitroso-2-naphtol. Après filtration, le précipité est lavé et séché à poids constant, puis pesé à l'état de $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 $d_{20} = 1,11$ g/ml) 30 %

4.2. Liqueur d'hydroxyde de sodium: environ 2 mol/l

Dissoudre 8 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans 100 ml d'eau.

4.3. Solution d'acide chlorhydrique dilué, environ 6 mol

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ($d_{20} = 1,18$ g/ml) et 1 volume d'eau.

4.4. Acide acétique (99,7 % $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) ($d_{20} = 1,05$ g/ml)

4.5. Solution d'acide acétique (1: 2), environ 6 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide acétique (4.4) et 2 volumes d'eau.

4.6. Solution de 1-nitroso-2-naphtol dans 100 ml d'acide acétique (4.4). Ajouter 100 ml d'eau tiède. Homogénéiser. Filtrer aussitôt. La solution obtenue doit être utilisée immédiatement

5. APPAREILLAGE

5.1. Creuset filtrant P 16/ISO 4793, porosité 4, contenance 30 ou 50 ml

5.2. Étuve chauffante réglée à 130 ± 2 °C

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du cobalt

Voir méthode 10.1 ou 10.2.

6.2. Préparation de la solution à analyser

Placer une aliquote de l'extrait ne contenant pas plus de 20 mg de Co dans un bécher de 400 ml. Si l'extrait est obtenu suivant la méthode 10.2, acidifier avec 5 gouttes d'acide chlorhydrique (4.3). Ajouter environ 10 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.1). Laisser l'oxydant agir à froid 15 minutes et amener à environ 100 ml avec de l'eau. Placer un verre de montre sur le bécher. Porter à ébullition et laisser bouillir 10 minutes environ. Refroidir. Revenir en milieu alcalin en ajoutant goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium (4.2) jusqu'à ce que l'hydroxyde de cobalt noir commence à précipiter.

7. MODE OPÉRATOIRE

Ajouter 10 ml d'acide acétique (4.4) et, avec de l'eau, amener la solution à environ 200 ml. Chauffer jusqu'à début d'ébullition. Ajouter goutte à goutte à la burette 20 ml de la solution de 1-nitroso-2-naphtol (4.6) en agitant constamment. Terminer par une vigoureuse agitation pour faire coaguler le précipité.

Filtrer sur un creuset filtrant (5.1) préalablement taré en ayant soin d'éviter le colmatage du creuset. Pour cela, veiller à laisser de la solution au-dessus du précipité pendant toute la durée de la filtration.

Laver le bécher avec l'acide acétique dilué (4.5) pour entraîner le précipité, puis laver le précipité sur filtre avec de l'acide acétique dilué (4.5) puis 3 fois avec de l'eau chaude.

Sécher dans une étuve (5.2) à 130 ± 2 °C jusqu'à obtenir une masse constante.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

1 mg de précipité Co $(C_{10}H_6ONO)_3, 2H_2O$ correspond à 0,096381 mg de Co.

Le pourcentage en cobalt (Co) de l'engrais est égal à:

$$Co (\%) = X \times 0,0096381 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

où

X est la masse du précipité en mg;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en ml;

a est le volume de l'aliquote prélevée dans la dernière dilution, en ml;

D est le facteur de dilution de cette aliquote;

M est la masse de la prise d'essai, en grammes.

MÉTHODE 10.7
DOSAGE DU CUIVRE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE TITRIMÉTRIQUE

1. OBJET

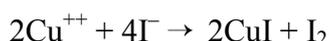
Le présent document décrit une méthode de dosage du cuivre dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

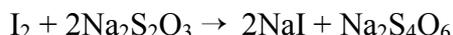
La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de la teneur en cuivre est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Les ions cuivriques sont réduits en milieu acide avec de l'iodure de potassium:



L'iode ainsi libéré est titré avec une solution étalon de thiosulfate de sodium en présence d'amidon comme indicateur selon:



4. RÉACTIFS

4.1. Acide nitrique (HNO₃, d₂₀ = 1,40 g/ml)

4.2. Urée [(NH₂)₂ C = O]

4.3. Solution aqueuse à 10 % (m/v) de bifluorure d'ammonium (NH₄HF₂)

Conserver cette solution dans un flacon en plastique.

4.4. Solution d'hydroxyde d'ammonium (1 + 1)

Mélanger 1 volume d'ammoniaque (NH₄OH, d₂₀ = 0,9 g/ml) à 1 volume d'eau.

4.5. Solution étalon de thiosulfate de sodium

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 7,812 g de thiosulfate de sodium pentahydrate (Na₂S₂O₃·5H₂O) avec de l'eau. Cette solution doit être préparée de telle façon que 1 ml = 2 mg de Cu. Pour la stabilisation, ajouter quelques gouttes de chloroforme. La solution doit être gardée dans un récipient en verre à l'abri de la lumière.

4.6. Iodure de potassium (KI)

4.7. Solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à 25 % (m/v)

Conserver cette solution dans un flacon en plastique.

4.8. Solution à environ 0,5 % d'amidon

Placer dans un bécher de 600 ml 2,5 g d'amidon. Ajouter environ 500 ml d'eau. Faire bouillir tout en agitant. Refroidir à la température ambiante. La solution ne se conserve pas longtemps. Sa conservation peut être prolongée en ajoutant environ 10 mg d'iodure de mercure.

5. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

Mise en solution du cuivre

Voir méthodes 10.1 et 10.2.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Préparation de la solution d'essai

Dans un erlenmeyer de 500 ml, placer une aliquote de la solution d'extraction ne contenant pas moins de 20 à 40 mg de Cu.

Chasser l'excès d'oxygène éventuellement présent par une courte ébullition. Porter à un volume d'environ 100 ml avec de l'eau. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.1), porter à ébullition et laisser bouillir pendant environ une demi-minute.

Retirer l'erlenmeyer de l'appareil de chauffage et ajouter environ 3 g d'urée (4.2); recommencer l'ébullition et laisser bouillir pendant environ une demi-minute.

Retirer du chauffage et ajouter 200 ml d'eau froide. Le cas échéant, refroidir le contenu de l'erlenmeyer à la température ambiante.

Ajouter peu à peu de l'ammoniaque (4.4) jusqu'à l'obtention d'une solution bleue et ensuite y ajouter 1 ml supplémentaire.

Ajouter 50 ml de solution de bifluorure d'ammonium (4.3) et mélanger.

Introduire 10 g d'iodure de potassium (4.6), les mettre en solution.

6.2. Titrage de la solution

Placer l'erlenmeyer sur un agitateur magnétique. Placer le bâtonnet dans l'erlenmeyer et régler l'agitateur à la vitesse souhaitée.

Verser au moyen d'une burette la solution étalon de thiosulfate de sodium (4.4) jusqu'à ce que l'intensité de la couleur brune de l'iode libérée de la solution diminue.

Introduire 10 ml de la solution d'amidon (4.8).

Continuer à titrer avec la solution de thiosulfate de sodium (4.5) jusqu'à ce que la couleur pourpre soit presque disparue.

Ajouter 20 ml de solution de thiocyanate de potassium (4.7) et achever la titration jusqu'à disparition complète de la couleur bleu-violet.

Noter le volume de solution de thiosulfate employée.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

1 ml de la solution étalon de thiosulfate de sodium à 7,812 g/l (4.5) correspond à 2 mg de Cu.

Le pourcentage de cuivre de l'engrais est égal à:

$$\text{Cu (\%)} = X \frac{V}{a \times M \times 5}$$

où

X est le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisée, en ml;

V est le volume de la solution d'extraction obtenue selon les méthodes 10.1 et 10.2, en ml;

a est le volume de la partie aliquote, en ml;

M est la masse de la prise d'essai traitée selon les méthodes 10.1 et 10.2, en grammes.

MÉTHODE 10.8
DOSAGE DU FER DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMATIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du fer dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de l'élément total (fer) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (fer) est requise par l'annexe IE du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable de l'extrait, le fer est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 10.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 10.4, point 4.2.

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml), exempte d'oligo-éléments

4.4. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 10.4, point 4.3.

4.5. Solution étalon de fer

4.5.1. Solution mère de fer à 1 000 µg/ml

Dissoudre dans un bécher de 500 ml 1 g de fer pur en fil pesé à 0,1 mg près, dans 200 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1) en y ajoutant 15 ml de peroxyde d'hydrogène (4.3). Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Laisser refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau. Homogénéiser.

4.5.2. *Solution de travail de fer à 100 µg/ml*

Dans une fiole jaugée de 200 ml, placer 20 ml de la solution mère (4.5.1). Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique: voir méthode 10.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de radiation émise caractéristique du fer (248,3 nm).

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du fer

Voir méthodes 10.1 et/ou 10.2 et, le cas échéant, 10.3.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 10.4, point 6.2. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) d'une solution de sel de lanthane.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à blanc

Voir méthode 10.4, point 7.1. La solution d'essai à blanc doit contenir 10 % (v/v) de la solution de sel de lanthane utilisée au point 6.2.

7.2. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage

Voir méthode 10.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 et 10 µg/ml de fer, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution de travail (4.5.2). Le cas échéant, ajuster la concentration en acide chlorhydrique le plus proche possible de celle de la solution d'essai. Ajouter 10 ml de la solution de sel de lanthane utilisée au point 6.2. Ajuster avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser. Ces solutions contiennent respectivement 0, 2, 4, 6, 8 et 10 µg/ml de fer.

7.3. Mesures

Voir méthode 10.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 248,3 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 10.4, point 8.

Le pourcentage en fer de l'engrais est égal à:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 10.3 a été utilisée:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

Fe est la quantité de fer exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai (6.2), en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (7.1), en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée en 6.2;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D: Si (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) et (a) sont les aliquotes et (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

MÉTHODE 10.9
DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR TITRATION DU PERMANGANATE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du manganèse dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de la teneur en manganèse est requise par l'annexe I E du présent règlement

3. PRINCIPE

Si des ions de chlorure sont présents dans l'extrait, ceux-ci sont chassés par l'ébullition de l'extrait additionné d'acide sulfurique. Le manganèse est oxydé par le bismuthate de sodium en milieu acide nitrique. Le permanganate formé est réduit par un excès de sulfate ferreux. Cet excès est titré par une solution de permanganate de potassium.

4. RÉACTIFS

4.1. Acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84$ g/ml)

4.2. Acide sulfurique, environ 9 mol/l

Mélanger avec précaution 1 volume d'acide sulfurique concentré (4.1) et 1 volume d'eau.

4.3. Acide nitrique: 6 mol/l

Mélanger 3 volumes d'acide nitrique (HNO_3 , $d_{20} = 1,40$ g/ml) et 4 volumes d'eau.

4.4. Acide nitrique: 0,3 mol/l

Mélanger 1 volume d'acide nitrique 6 mol/l et 19 volumes d'eau.

4.5. Bismuthate de sodium ($NaBiO_3$) à 85 %.

4.6. Kieselguhr

4.7. Acide orthophosphorique 15 mol/l (H_3PO_4 , $d_{20} = 1,71$ g/ml)

4.8. Solution de sulfate ferreux 0,15 mol/l

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 41,6 g de sulfate ferreux heptahydrate ($FeSO_4, 7H_2O$).

Ajouter 25 ml d'acide sulfurique concentré (4.1) et 25 ml d'acide phosphorique (4.7). Compléter à 1 000 ml. Homogénéiser.

4.9. Solution de permanganate de potassium 0,020 mol/l

Peser à 0,1 mg près 3,160 g de permanganate de potassium (KMnO₄). Les dissoudre et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

4.10. Solution de nitrate d'argent 0,1 mol/l

Dissoudre 1,7 g de nitrate d'argent (AgNO₃) dans de l'eau et compléter à 100 ml.

5. APPAREILLAGE

5.1. Creuset filtrant P16/ISO 4793, porosité 4, contenance 50 ml monté sur un flacon à filtration de 500 ml.

5.2. Agitateur magnétique

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du manganèse

Voir méthodes 10.1 et 10.2. En cas de doute quant à la présence d'ions chlorure, effectuer un test sur la solution avec 1 goutte de la solution de nitrate d'argent (4.10).

6.2. En l'absence d'ions chlorure, placer dans un bécher de 400 ml une aliquote de l'extrait contenant 10 à 20 mg de manganèse. Amener soit par évaporation soit en ajoutant de l'eau à un volume d'environ 25 ml. Ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré (4.1)

6.3. En présence d'ions chlorure, il est nécessaire de les éliminer de la façon suivante

Dans un bécher de forme haute de 400 ml, placer une aliquote de l'extrait contenant 10 à 20 mg de manganèse. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 9 mol/l (4.2). Sous une hotte, porter à ébullition sur plaque chauffante et maintenir l'ébullition jusqu'à dégagement abondant de fumées blanches. Poursuivre jusqu'à réduction du volume à environ 2 ml (mince couche de liquide sirupeux au fond du bécher). Ramener le bécher à la température ambiante.

Ajouter avec précaution 25 ml d'eau et vérifier à nouveau l'absence de chlorures avec une goutte de la solution de nitrate d'argent (4.10). S'il reste des chlorures, recommencer l'opération après avoir ajouté 5 ml d'acide sulfurique 9 mol/l (4.2).

7. MODE OPÉRATOIRE

Dans le bécher de 400 ml contenant la solution à doser, ajouter 25 ml d'acide nitrique 6 mol/l (4.3) et 2,5 g de bismuthate de sodium (4.5). Sur l'agitateur magnétique (5.2), agiter vigoureusement pendant 3 minutes.

Ajouter 50 ml d'acide nitrique 0,3 mol/l (4.4) et agiter à nouveau. Filtrer sous vide sur un creuset (5.1) dont le fond a été couvert de kieselguhr (4.6). Laver plusieurs fois le creuset avec de l'acide nitrique 0,3 mol/l (4.4) jusqu'à obtention d'un filtrat incolore.

Transférer le filtrat et la solution de lavage dans un bécher de 500 ml. Mélanger et ajouter 25 ml de solution de sulfate ferreux 0,15 mol/l (4.8). Si le filtrat se colore en jaune après addition de sulfate ferreux, ajouter 3 ml d'acide orthophosphorique 15 mol/l (4.7).

Titrer au moyen d'une burette l'excès de sulfate ferreux par la solution de permanganate de potassium 0,02 mol/l (4.9) jusqu'à obtention d'une couleur rose stable pendant 1 minute. Effectuer une détermination à blanc dans les mêmes conditions, omettant seulement la prise d'essai.

Note

La solution oxydée ne doit pas venir en contact avec du caoutchouc.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

1 ml de solution de permanganate de potassium 0,02 mol/l correspond à 1,099 mg de manganèse (Mn).

Le pourcentage en manganèse de l'engrais est égal à:

$$\text{Mn (\%)} \text{ de l'engrais} = (x_b - x_s) \times 0,1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

où

x_b est le volume de permanganate utilisé pour le blanc, en ml;

x_s est le volume de permanganate utilisé pour la prise d'essai, en ml;

V est le volume de la solution d'extraction obtenue selon les méthodes 10.1 et 10.2, en ml;

a est le volume de l'aliquote prélevée dans l'extrait, en ml;

M est la masse de la prise d'essai, en grammes.

MÉTHODE 10.10
DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE
AU MOYEN DE 8-HYDROXYQUINOLÉINE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du molybdène dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de la teneur en molybdène est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Le dosage du molybdène est réalisé par la précipitation de l'oxinate de molybdényle dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide sulfurique, environ 1 mol/l

Dans une fiole jaugée de 1 litre contenant 800 ml d'eau, ajouter avec prudence 55 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84$ g/ml). Après refroidissement, compléter à 1 litre. Homogénéiser.

4.2. Solution ammoniacale diluée (1: 3)

Mélanger un volume d'ammoniaque concentrée (NH_4OH , $d_{20} = 0,9$ g/ml) et 3 volumes d'eau.

4.3. Solution d'acide acétique dilué (1: 3)

Mélanger 1 volume d'acide acétique concentré (CH_3COOH , $d_{20} = 1,049$ g/ml) 99,7 % et 3 volumes d'eau.

4.4. Solution de sel disodique d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA)

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre dans de l'eau 5 g de Na_2 EDTA. Amener au trait de jauge et homogénéiser.

4.5. Solution tampon

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre dans de l'eau 15 ml d'acide acétique concentré et 30 g d'acétate d'ammonium. Compléter à 100 ml.

4.6. Solution de 7-hydroxyquinoléine (oxine)

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 3 g de 8-hydroxyquinoléine dans 5 ml d'acide acétique concentré. Ajouter 80 ml d'eau. Ajouter goutte à goutte de la solution ammoniacale (4.2) jusqu'à ce que la solution se trouble puis de l'acide acétique (4.3) jusqu'à ce que la solution redevienne claire.

Amener à 100 ml avec de l'eau.

5. APPAREILLAGE

5.1. Creuset filtrant P16/ISO 4793, porosité 4, contenance 30 ml

5.2. pH-mètre avec électrode de verre

5.3. Étuve chauffante réglée sur 130 à 135 °C

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du molybdène. Voir méthodes 10.1 et 10.2

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution d'essai

Placer une partie aliquote dans un bécher de 250 ml contenant de 25 à 100 mg de Mo. Porter le volume à 50 ml avec de l'eau.

Amener cette solution à un pH de 5 en ajoutant goutte à goutte la solution d'acide sulfurique (4.1). Ajouter 15 ml de solution EDTA (4.4) puis 5 ml de solution tampon (4.5). Amener à 80 ml environ avec de l'eau.

7.2. Obtention et lavage du précipité

Obtention du précipité

Chauffer légèrement la solution. En remuant sans arrêt, ajouter la solution d'oxine (4.6). Continuer la précipitation jusqu'à ce qu'on n'observe plus de formation de dépôt. Ajouter un excès de réactif jusqu'à ce que la solution surnageante soit légèrement teintée en jaune. Une quantité de 20 ml doit normalement suffire. Continuer à chauffer légèrement le précipité pendant 2 à 3 minutes.

Filtration et lavage

Filtrer au moyen d'un creuset (5.1). Rincer plusieurs fois avec des volumes d'eau chaude de 20 ml. L'eau de rinçage doit progressivement devenir incolore, ce qui indique qu'il n'y a plus d'oxine.

7.3. Pesage du précipité

Sécher le précipité à 130 - 135 °C jusqu'à masse constante (au moins 1 heure).

Laisser refroidir dans un dessiccateur, puis peser.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

1 mg d'oxinate de molybdényle $\text{MoO}_2 (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, correspond à 0,2305 mg de Mo.

Le pourcentage en molybdène de l'engrais est:

$$\text{Mo (\%)} = X \times 0,02305 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

où

X est la masse du précipité d'oxinate de molybdényle en mg;

V est le volume de la solution d'extraction obtenu selon les méthodes 10.1 ou 10.2, en ml;

a est le volume de l'aliquote prélevée dans la dernière dilution, en ml;

D est le facteur de dilution de l'aliquote;

M est la masse de la prise d'essai, en grammes.

MÉTHODE 10.11
DOSAGE DU ZINC DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS
MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. OBJET

Le présent document décrit une méthode de dosage du zinc dans des extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de la teneur en zinc est requise par l'annexe I E du présent règlement.

3. PRINCIPE

Après traitement et dilution convenable des extraits, le zinc est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique, environ 6 mol/l

Voir méthode 10.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique, environ 0,5 mol/l

Voir méthode 10.4, point 4.2.

4.3. Solution de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 10.4, point 4.3.

4.4. Solutions étalons de zinc

4.4.1. Solution mère de zinc à 1 000 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 1 g de zinc en poudre ou en plaques pesé à 0,1 mg près dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 mol/l (4.1). Après dissolution complète, compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Homogénéiser.

4.4.2. Solution de travail de zinc à 100 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 200 ml, diluer 20 ml de la solution mère (4.4.1) avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Compléter à 200 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l. Homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

Spectromètre d'absorption atomique.

Voir méthode 10.4, point 5. L'appareil doit être muni d'une source de raies caractéristiques du zinc (213,8 nm). L'appareil doit être équipé d'un correcteur de fond de flamme.

6. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

6.1. Mise en solution du zinc

Voir méthodes 10.1 et/ou 10.2.

6.2. Préparation de la solution d'essai

Voir méthode 10.4, point 6.2. La solution d'essai doit contenir 10 % (v/v) d'une solution de sel de lanthane (4.3).

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de l'essai à blanc

Voir méthode 10.4, point 7.1. La solution d'essai à blanc doit contenir 10 % (v/v) de la solution de sel de lanthane utilisé au point 6.2.

7.2. Préparation des solutions d'étalonnage

Voir méthode 10.4, point 7.2. Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 et 5 µg/ml de zinc, placer respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution de travail (4.4.2). Le cas échéant, ajuster la concentration en acide chlorhydrique la plus proche possible de celle de la solution d'essai. Ajouter dans chaque fiole 10 ml de la solution de sel de lanthane utilisée au point 6.2. Ajuster à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol/l (4.2). Homogénéiser.

Ces solutions renferment respectivement: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 µg/ml de zinc.

7.3. Mesures

Voir méthode 10.4, point 7.3. Préparer le spectromètre (5) pour les mesures à la longueur d'onde de 213,8 nm.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 10.4, point 8.

Le pourcentage en zinc de l'engrais est égal à:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode 10.3 a été utilisée:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

où

Zn est la quantité de zinc exprimée en pourcentage de l'engrais;

x_s est la concentration de la solution d'essai en $\mu\text{g/ml}$;

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc en $\mu\text{g/ml}$;

V est le volume de l'extrait obtenu suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en ml;

D est le facteur correspondant à la dilution effectuée au point 6.2.;

M est la masse de la prise d'essai suivant la méthode 10.1 ou 10.2, en grammes.

Calcul du facteur de dilution D:

Calcul du facteur de dilution D: où (a_1) , (a_2) , (a_3) , ..., (a_i) et (a) sont les aliquotes successives et (v_1) , (v_2) , (v_3) , ..., (v_i) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

ANNEXE V

A. LISTE DES DOCUMENTS À CONSULTER PAR LES FABRICANTS ET LEURS REPRÉSENTANTS AFIN D'ÉLABORER UN DOSSIER TECHNIQUE POUR UN NOUVEAU TYPE D'ENGRAIS À AJOUTER À L'ANNEXE I DU PRÉSENT RÈGLEMENT

1. Guide d'élaboration du dossier technique concernant les engrais candidats à la mention «ENGRAIS CE».

Journal officiel des Communautés européennes, n° C 138 du 20.5.1994, p. 4.

2. Directive 91/155/CEE de la Commission, du 5 mars 1991, définissant et fixant, en application de l'article 10 de la directive 88/379/CEE du Conseil, les modalités du système d'information spécifique relatif aux préparations dangereuses.

Journal officiel des Communautés européennes, n° L 76/35 du 22.3.1991, p. 35.

3. Directive 93/112/CE de la Commission du 10 décembre 1993 modifiant la directive 91/155/CEE de la Commission définissant et fixant, en application de l'article 10 de la directive 88/379/CEE du Conseil, les modalités du système d'information spécifique relatif aux préparations dangereuses.

Journal officiel des Communautés européennes, n° L 314 du 16.12.1993, p. 38.

B. NORMES D'ACCREDITATION CONCERNANT LES LABORATOIRES QUI SONT COMPÉTENTS POUR ET AUTORISÉS À FOURNIR LES SERVICES NÉCESSAIRES POUR CONTRÔLER LA CONFORMITÉ DES ENGRAIS CE AUX EXIGENCES DU PRÉSENT RÈGLEMENT ET DE SES ANNEXES.

1. Norme applicable au niveau des laboratoires:

EN ISO/IEC 17025, Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essai.

2. Norme applicable au niveau des organes d'accréditation:

EN 45003, Système d'accréditation des laboratoires d'étalonnage et d'essai
Critères généraux de fonctionnement et de reconnaissance

FICHE D'ÉVALUATION D'IMPACT

IMPACT DE LA PROPOSITION SUR LES ENTREPRISES ET, EN PARTICULIER, SUR LES PETITES ET MOYENNES ENTREPRISES (PME)

TITRE DE LA PROPOSITION

Règlement du Parlement européen et du Conseil relatif aux engrais

NUMÉRO DE RÉFÉRENCE DU DOCUMENT

n/a

LA PROPOSITION

1. Compte tenu du principe de subsidiarité, pourquoi une législation communautaire est-elle nécessaire dans ce domaine et quels sont ses principaux objectifs?

Les directives sur les engrais minéraux CE ont établi, depuis 1976, un marché unique pour ce produit. Auparavant, seuls les règlements nationaux des États membres s'appliquaient et pour pouvoir mettre leurs produits sur le marché, les fabricants étaient donc soumis à des procédures d'autorisation différentes dans chaque État membre. Ces règlements nationaux existent toujours, mais ils ne s'appliquent pas aux engrais CE. Depuis 1976, pas moins de dix-huit directives relatives aux engrais CE ont été adoptées et, en 1997, il a été décidé, dans le cadre de «SLIM», de procéder à la refonte de toutes ces directives en une seule et d'actualiser le texte si nécessaire.

L'IMPACT SUR LES ENTREPRISES

2. Qui sera touché par la proposition?
 - Quels secteurs d'entreprises? Essentiellement les grandes entreprises chimiques qui produisent des engrais minéraux et les importateurs d'engrais minéraux produits en dehors de l'UE.
 - Quelles tailles d'entreprises (part des petites et moyennes entreprises)? Le marché des engrais CE est dominé par de grandes entreprises chimiques. 70 % la demande d'engrais dans l'UE sont couverts par des sociétés européennes. Le reste est principalement importé. Les PME ne représentent qu'une part négligeable du marché.
 - Y a-t-il dans la Communauté des zones géographiques particulières où ces entreprises sont implantées? Les fabricants d'engrais sont assez uniformément répartis dans l'UE, les principaux acteurs se trouvant en Finlande, au Royaume-Uni, en Allemagne, en France, en Belgique et en Espagne.
3. Quelles mesures les entreprises devront-elles prendre pour se conformer à la proposition?

Le règlement proposé sera contraignant dans son intégralité dans tous les États membres et bon nombre des nouveaux aspects techniques tiennent compte des changements que les produits ont subi au fil des années. Aucun changement majeur ne sera requis dans l'industrie.

4. Quels effets économiques la proposition est-elle susceptible d'avoir:
 - sur l'emploi? Non mesurable
 - sur les investissements et la création de nouvelles entreprises? Non mesurable
 - sur la compétitivité des entreprises? Le règlement proposé est plus facile à consulter et à comprendre que les 18 anciennes directives, en particulier parce qu'aucune transposition ne sera requise. Il fixe également le cadre pour une future extension de la législation à d'autres types d'engrais non encore inclus. Cela pourrait encourager les entreprises, en particulier les PME, à soumettre des propositions pour des engrais CE plus spécialisés.
5. La proposition contient-elle des mesures visant à tenir compte de la situation spécifique des petites et moyennes entreprises (exigences réduites ou différentes, etc.)?

Les PME de ce secteur sont essentiellement concernées par le mélange des engrais. Dans cette proposition de règlement, des dispositions ont été incluses en vue d'introduire un étiquetage spécifique des engrais mélangés. Ces dispositions profiteront cependant davantage aux consommateurs finals (par exemple: les agriculteurs).

CONSULTATION

6. Liste des organisations qui ont été consultées sur la proposition, et exposé des éléments essentiels de leur position.

La proposition est passée par une phase de consultation longue et intensive au niveau du groupe de travail de la Commission sur les engrais qui, outre des experts des États membres, comprenait également des experts de l'Association des fabricants d'engrais européens (EFMA) et de l'Association des importateurs d'engrais européens (EFIA). Ces deux organisations ont été associées au travail de rédaction, notamment pour ce qui concerne les détails techniques. Elles apprécient en particulier la structure générale du règlement proposé, qui permet aux fabricants de mieux comprendre et d'appliquer plus facilement les dispositions.