II

(Actes dont la publication n'est pas une condition de leur applicabilité)

COMMISSION

DIRECTIVE 93/1/CEE DE LA COMMISSION

du 21 janvier 1993

modifiant la directive 77/535/CEE concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse des engrais

(Méthodes d'analyse pour les oligo-éléments)

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique européenne,

vu la directive 76/116/CEE du Conseil, du 18 décembre 1975, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux engrais [1], modifiée en dernier lieu par la directive 89/530/CEE [2], et notamment son article 9 paragraphe 2,

considérant que l'article 8 A du traité établit un espace sans frontières intérieures dans lequel les marchandises, les personnes, les services et les capitaux doivent pouvoir circuler librement ;

considérant que la directive 89/530/CEE complète et modifie la directive 76/116/CEE en ce qui concerne les oligo-éléments bore, cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène et zinc dans les engrais ;

considérant que la directive 77/535/CEE de la Commission [3], modifiée en dernier lieu par la directive 89/519/CEE [4], prévoit des contrôles officiels des engrais de la Communauté (engrais CEE) visant à constater que les conditions imposées par les dispositions communautaires concernant la qualité et la composition des engrais CEE sont respectées ; qu'il convient de compléter cette directive afin que les engrais faisant l'objet de la directive 89/530/CEE puissent également faire l'objet desdits contrôles ;

considérant que, compte tenu de la portée et des effets de l'action envisagée, les mesures communautaires prévues par la présente directive sont non seulement nécessaires mais aussi indispensables à la réalisation des objectifs fixés ; que ces objectifs ne peuvent être atteints séparément par les États membres ; et que, par ailleurs, leur réalisation au niveau communautaire est déjà prévue par la directive 76/116/CEE ;

considérant que les mesures prévues par la présente directive sont conformes à l'avis du comité pour l'adaptation au progrès technique des directives visant l'élimination des entraves techniques aux échanges dans le secteur des engrais,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE :

Article premier

Le texte figurant à l'annexe de la présente directive est ajouté à l'annexe II de la directive 77/535/CEE.

Les méthodes visées à ladite annexe II, telle que modifiée par la présente directive, s'appliquent aux engrais CEE pour la détermination de chaque oligo-élément dont la teneur déclarée est inférieure ou égale à 10 %.

Article 2

1. Les États membres mettent en vigueur les dispositions nécessaires pour se conformer à la présente directive au plus tard le 31 décembre 1993. Ils en informent immédiatement la Commission.

Lorsque les États membres adoptent ces dispositions, celles-ci contiennent une référence à la présente directive ou sont accompagnées d'une telle référence lors de leur publication officielle. Les modalités de cette référence sont arrêtées par les États membres.

[1] JO n° L 24 du 30. 1. 1976, p. 21.
[2] JO n° L 281 du 30. 9. 1989, p. 116.
[3] JO n° L 213 du 22. 8. 1977, p. 1.
[4] JO n° L 265 du 12. 9. 1989, p. 30.

2. Les États membres communiquent à la Commission le texte des dispositions de droit interne qu'ils adoptent dans le domaine régi par la présente directive.

Article 3

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 21 janvier 1993.

Par la Commission

Martin BANGEMANN

Membre de la Commission

ANNEXE

« Méthodes 9

OLIGO-ÉLÉMENTS

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 CEE visés dans la directive 89/530/CEE du Conseil [1] et déclarant 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.

N.B. : L'extraction est empirique et peut être 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 dilué, environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique (HCl, d : 1,18) à 1 volume d'eau.

4.2. Ammoniaque concentrée (NH_4OH, d : 0,9)

5. APPAREILLAGE

Plaque chauffante électrique à température réglable.

N.B. : 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 à ébullition. Lorsqu'on utilise des détergents contenant des borates pour le lavage de la verrerie, rincer très soigneusement celle-ci.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode n° 1 [Directive 77/535/CEE de la Commission (JO n° L 213 du 22. 8. 1977, p. 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-élément 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 bechers de 250 ml.

[1] JO n° L 281 du 30. 9. 1989, p. 116.

7.2. Mise en solution

Si nécessaire humecter la prise d'essais 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 gramme d'engrais mis en œuvre puis ajouter environ 50 ml d'eau. Couvrir le becher avec un verre de montre et mélanger. Porter à ébullition sur plaque chauffante et maintenir 30 minutes. Laisser refroidir en agitant de temps en temps. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250 ou 500 ml (voir tableau). Porter au volume 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. DOSAGES

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 déterminer la teneur de chacun de ces oligo-éléments.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode concerne les engrais CEE visés dans la directive 89/530/CEE et déclarant 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.

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

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique dilué, environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique (HCl, d : 1,18) à 1 volume d'eau.

5. APPAREILLAGE

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

5.2. pH-mètre

N.B. : 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 L'ÉCHANTILLON

Voir méthode n° 1 [Directive 77/535/CEE. (JO n° L 213 du 22. 8. 1977, p. 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 prises d'essai seront pesées à 1 mg près.

Teneur déclarée en oligo-élément 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 et 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 (5.1). Faire fonctionner l'appareil pendant 30 minutes.

Porter au volume avec de l'eau. Homogénéiser.

7.3. Préparation de la solution pour le dosage

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

N.B. Si le filtrat se trouble progressivement, effectuer une nouvelle extraction suivant 7.1 et 7.2 dans une fiole de volume Ve.

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 :

$$V = Ve \times W / (W - 5).$$

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 specifiques 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, cetté 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 d'un élément total et/ou d'un élément soluble dans l'eau est requise par la directive 89/530/CEE.

N.B. : Le plus souvent, la présence de matière organique en faible quantité n'influence par les déterminations par spectrométrie de 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 dilué, environ 0,5 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique (HCl, d : 1,18) et 20 volumes d'eau.

4.2. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % H_2O_2, d : 1,11) ; 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 becher 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 par un verre de montre. Laisser l'oxydation se développer à froid pendant environ 1 heure puis porter progressivement à ébullition et maintenir celle-ci pendant 1/2 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 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 d'un élément total et/ou d'un élément soluble dans l'eau est requise par la directive 89/530/CEE.

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

N.B. : Le plus souvent, la présence de matière organique en faible quantité n'influence pas les déterminations par spectrométrie d'aborption 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 dilué, environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique (HCl, d : 1,18) et 1 volume d'eau.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique dilué environ 0,5 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique (HCl, d : 1,18) 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 :

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 M (4.1). Laisser dissoudre puis compléter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser. Cette solution est environ 0,5 M 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 ($LaCl_3$ $7H_2O$) ou 31,2 g de nitrate de lanthane hexahydraté [$La(NO_3)_3$ $6H_2O$] ou 26,2 g de sulfate de lanthane nonahydraté ($La_2(SO_4)_3$ $9H_2O$] dans 150 ml d'eau, puis ajouter 85 ml d'acide chlorhydrique 6 M (4.1) et compléter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser. Cette solution est environ 0,5 M en acide chlorhydrique.

4.4. Solutions étalon

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

5. APPAREILLAGE

Spectomètre 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. Préparation 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 M environ sans dépasser 2,5 M environ. Cette opération peut nécessiter une ou plusieurs dilutions successives.

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. Compléter au volume avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (4.2) et homogénéiser. Cela constitue la solution finale pour la mesure. Soit D le facteur de dilution.

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 pris d'essai d'engrais.

7.2. Préparation des solutions 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 le plus proche possible de celle de la solution diluée pour 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. Compléter au volume avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (4.2) et 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 par 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 :

$$E\ \%\ \text{de l'engrais} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Si la méthode (9.3) été utilisée :

$$E\ \%\ \text{de l'engrais} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

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 à blanc (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 (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) et (a) sont les aliquotes et (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Méthode 9.5

DOSAGE DU BORE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS

MÉTHODE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE 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 la directive 89/530/CEE.

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'éau

— 75 g d'acétate d'ammonium (NH_4OOCCH_3),

— 10 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (Na_2EDTA),

— 40 ml d'acide acétique (CH_3COOH, d : 1,05).

Compléter à 500 ml avec de l'eau. Homogénéiser soigneusement. Le pH de la solution, vérifié à l'électrode de verre, doit être de 4,8 ± 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 ($C_{17}H_{12}NNa0_8S_2$),

— 2 g d'acide ascorbique ($C_6H_80_6$).

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_3B0_3), pesé à 0,1 mg près. Compléter à 1 000 ml 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 par 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 (4.3.2). 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 µg/ml

x_b est la concentration de l'essai à blanc (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 (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'éau (cobalt) est requise par la directive 89/530/CEE.

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 M

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique environ 0,5 M

Voir méthode 9.4, point 4.2.

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

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

Placer 10 ml de la solution mère (4.4.1) dans une fiole jaugée de 100 ml. Mettre au volume avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 l'essai à blanc

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

7.2. Préparation des solutions 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. Compléter à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 :

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

où

Co est la quantité 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 à blanc (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 (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) et (a) sont les aliquotes et (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

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 la directive 89/530/CEE.

3. PRINCIPE

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

4. RÉACTIFS

4.1. Solution d'acide chlorhydrique environ 6 M

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique environ 0,5 M

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, d : 1,11), 30 %, exempte d'oligo-éléments

4.4. Solutions étalons de cuivre

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

Dans un becher de 250 ml, dissoudre 1 g de cuivre pesé a 0,1 mg près, dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 M (4.1) en y ajoutant 5 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.3). Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter à 1 000 ml 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). Compléter à 200 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 l'essai à blanc

Voir méthode 9.4, point 7.1.

7.2. Préparation des solutions d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 et 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). Compléter à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (4.2). Homogénéiser. Ces solutions contiennent 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 :

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

Si la méthode 9.3. a été utilisée :

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

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 µg/ml

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (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 prise d'essai suivant la méthode 9.1 ou 9.2 en grammes

Calcul du facteur de dilution D :

Si (a1), (a2), (a3) ., ., ., (ai) et (a) sont les aliquotes et (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . (vi/ai) \times (100/a)$$

Méthode 9.8

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 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 la directive 89/530/CEE.

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 M

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique environ 0,5 M

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, d : 1,11), 30 %, exempte d'oligo-élements.

4.4. Solutions 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 becher de 500 ml 1 g de fer pur en fil pesé à 0,1 mg près, dans 200 ml d'acide chlorhydrique 6 M (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). Compléter à 200 ml par la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 l'essai 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 en 6.2.

7.2. Préparation des solutions 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 en 6.2. Amener au volume avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 :

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

Si la méthode 9.3 a été utilisée :

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

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 µg/ml

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (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 (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) et (a) sont les aliquotes et (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . (vi/ai) \times (100/a)$$

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 la directive 89/530/CEE.

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 M

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique environ 0,5 M

Voir méthode 9.4, point 4.2.

4.3. Solutions de sel de lanthane à 10 g de La per litre

Voir méthode 9.4, point 4.3.

4.4. Solution étalon de manganèse

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

Dans un becher de 250 ml, dissoudre 1 g de manganèse en poudre pesé à 0,1 mg près, dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 M (4.1). Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution complète. Laisser refroidir et transvaser 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 M (4.2). Compléter à 200 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 l'essai 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 en 6.2.

7.2. Préparation des solutions d'étalonnage

Voir méthode 9.4, point 7.2.

Pour un intervalle de dosage optimal compris entre 0 et 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. Compléter à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 :

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

Si la méthode (9.3) a été utilisée :

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

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 µg/ml

x_b est la concentration de la solution d'essai à blanc (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 suviant la méthode 9.1 ou 9.2, en grammes

Calcul du facteur de dilution D :

Si (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) et (a) sont les aliquotes et (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Méthode 9.10

DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS

MÉTHODE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE 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 la directive 89/530/CEE.

3. PRINCIPE

Le molybdène (V) forme en milieu acide avec les ions SCN− un complexe $[MoO(SCN)_5]^{-2}$. 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 dilué environ 6 M

Voir méthode 9.4, point 4.1.

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

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 275 mg de sulfate de cuivre ($CuSO_4\ 5H_2O$) pesé à 0,1 mg près, avec 250 ml de la solution d'acide chlorhydrique 6 M (4.1). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau et 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 ($C_6H_8O_6$). 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 M 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 (II) à 50 g/l en milieu chlorhydrique 2 M

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

Pour la préparation de 100 ml de solution, dissoudre 5 g de chlorure d'étain (II) ($SnCl_2 2H_2O$) dans 35 ml de la solution d'acide chlorhydrique 6 M (4.1). Ajouter 10 ml de la solution de cuivre (4.2). Compléter à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser.

4.7. Solutions étalon 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 [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$] pesé à 0,1 mg près avec de l'acide chlorhydrique 6 M (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 M (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 M (4.1) et homogénéiser.

5. APPAREILLAGE

5.1. Spectomètre 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 M (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 M (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 M (4.1). Les ampoules contiennent respectivement : 0, 2,5, 5,0, 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 1 minute pour extraire le complexe dans la phase organique, laisser décanter ; 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 (II) (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 spectrophotomètre.

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 :

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

Si la méthode (9.3) a été utilisée :

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

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 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 leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

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

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 la directive 89/530/CEE.

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 M

Voir méthode 9.4, point 4.1.

4.2. Solution d'acide chlorhydrique enciron 0,5 M

Voir méthode 9.4, point 4.2.

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

Voir méthode 9.4, point 4.3.

4.4. Solution étalon 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 M (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 M (4.2). Compléter à 200 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de l'essai 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 en 6.2.

7.2. Préparation des solutions 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. Compléter à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 :

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

Si la méthode 9.3 a été utilisée :

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

où

Z_n est la quantité de zinc 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 à blanc (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 (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) et (a) sont les aliquotes et (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) et (100) les volumes en ml correspondant à leurs dilutions respectives, le facteur de dilution D sera égal à :

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$