

**DIRECTIVE 95/8/CE DE LA COMMISSION**

du 10 avril 1995

**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 d'une teneur supérieure à 10 %)**

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté européenne,

vu la directive 76/116/CEE du Conseil, du 18 décembre 1975, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux engrais<sup>(1)</sup>, modifiée par la directive 89/530/CEE<sup>(2)</sup>, 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<sup>(3)</sup>, modifiée en dernier lieu par la directive 93/1/CEE<sup>(4)</sup>, 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 visés par 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 ; que, par ailleurs, leur réalisation au niveau communautaire est déjà prévue par la directive 76/116/CEE ;

considérant que les mesures prévues à 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 LE PRÉSENT RÈGLEMENT :

*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 s'appliquent aux engrais CEE pour la détermination de chaque oligo-élément dont la teneur déclarée est supérieure 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 1995.

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.

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*La présente directive entre en vigueur le troisième jour suivant celui de sa publication au *Journal officiel des Communautés européennes*.

Fait à Bruxelles, le 10 avril 1995.

*Par la Commission*

Martin BANGEMANN

*Membre de la Commission*<sup>(1)</sup> JO n° L 24 du 30. 1. 1976, p. 21.<sup>(2)</sup> JO n° L 281 du 30. 9. 1989, p. 116.<sup>(3)</sup> JO n° L 213 du 22. 8. 1977, p. 1.<sup>(4)</sup> JO n° L 113 du 7. 5. 1993, p. 17.

## ANNEXE

## « 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 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 supérieure à 10 %.

## 3. PRINCIPE

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

*NB* : 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 dilué, environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ( $\rho = 1,18$  g/ml) à 1 volume d'eau.

4.2. Ammoniaque concentrée ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\rho = 0,9$  g/ml)

## 5. APPAREILLAGE

## 5.1. Plaque chauffante électrique à température réglable

## 5.2. pH-mètre

*NB* : 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).

## 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-élément 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. 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.

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 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 supérieure à 10 %.

### 3. PRINCIPE

Les éléments sont extraits par agitation de l'engrais dans l'eau à la température de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

*NB* : 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 ( $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$ ) à 1 volume d'eau.

### 5. APPAREILLAGE

Agitateur rotatif réglé à environ 35 à 40 rotations par minute

*NB* : 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).

### 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-élément 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 (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 flacon propre et sec. Boucher le flacon. Procéder au dosage immédiatement après la filtration.

*NB* : Si le filtrat se trouble progressivement, effectuer une nouvelle extraction suivant les points 7.1 et 7.2 dans une fiole de volume  $V_c$ . 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 :

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

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

*NB* : 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 dilué, environ 0,5 M

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

##### 4.2. Solution de peroxyde d'hydrogène (30 % $H_2O_2$ , $\rho = 1,11$ 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 le 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 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 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. Laisse 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 OPÉRATOIRE 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 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.

*NB* : 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 dilué, environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ( $\rho = 1,18$  g/ml) et 1 volume d'eau.

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

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ( $\rho = 1,18$  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 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 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 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 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. Préparation 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 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 d'au moins 0,5 M environ sans dépasser 2,5 M environ. Cette opération peut nécessiter une ou plusieurs dilutions successives.

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. Compléter au volume avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (4.2) et homogénéiser. 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 prise 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 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). 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  $\mu\text{g}$  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  $\mu\text{g}$  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  $\mu\text{g}/\text{ml}$

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

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 10.5

## DOSAGE DU BORE DANS LES EXTRAITS D'ENGRAIS — MÉTHODE PAR TITRATION ACIDIMÉTRIQUE

## 1. OBJET

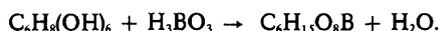
Le présent document décrit une méthode pour le dosage du bore dans des extraits d'engrais.

## 2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 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 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 ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ) dans 50 ml d'éthanol à 95 %. Compléter à 100 ml avec de l'eau. Homogénéiser.

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

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique (HCl,  $\rho$  : 1,18 g/ml) et 20 volumes d'eau.

## 4.3. Solution d'hydroxyde de sodium environ 0,5 M

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 M

Elle doit être exempte de dioxyde de carbone. Diluer 20 fois la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 M (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 (B) à 100  $\mu$ g/ml

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre, avec de l'eau, 0,5719 g d'acide borique ( $H_3BO_3$ ) pesé à 0,1 mg près. Compléter au volume avec de l'eau et 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 M (4.2) jusqu'au virage de l'indicateur coloré, puis ajouter 0,5 ml d'acide chlorhydrique 0,5 M (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 M, puis avec la solution 0,025 M pour finir.

Ajouter 20 g de D-mannitol (4.6), dissoudre complètement et homogénéiser. Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 M (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 M, puis avec la solution 0,025 M pour finir.

Ajouter 20 g de D-mannitol (4.6), dissoudre complètement et homogénéiser. Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 M (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 exactement 0,025 M correspond à 0,27025 mg de bore (B).

#### 10. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en bore (B) de l'engrais est :

$$B (\%) = \frac{(X_1 - X_0) \times F \times V}{10 \times a \times M},$$

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 M (4.4) nécessaire pour l'essai (7.1), en ml

$X_0$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 M (4.4) nécessaire pour l'essai à blanc (8), en ml

F est l'équivalence en bore (B) de la solution d'hydroxyde de sodium 0,025 M (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 la directive 89/530/CEE.

## 3. PRINCIPE

Le cobalt III donne avec le 1-nitroso-2-naphtol un précipité rouge  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 4. RÉACTIFS

4.1. Solution de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\rho$ : 1,11 g/ml) 30 %

4.2. Solution d'hydroxyde de sodium environ 2 M

Dissoudre 8 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans 100 ml d'eau.

4.3. Solution d'acide chlorhydrique dilué environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique ( $\rho$ : 1,18 g/ml) et 1 volume d'eau.

4.4. Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\rho$ : 1,05 g/ml), 99,7 %

4.5. Solution d'acide acétique (1:2), environ 6 M

Mélanger 1 volume d'acide acétique (4.4) et 2 volumes d'eau.

4.6. Solution de 1-nitroso-2-naphtol dans l'acide acétique

Dans un bécher, dissoudre 4 g de 1-nitroso-2-naphtol dans l'acide acétique. Dans un bécher, dissoudre 4 g 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  $130 \pm 2^\circ\text{C}$

## 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 d'essai

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  $130 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant.

## 8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

1 mg de précipité Co  $(C_{10}H_6ONO)_3 \cdot 2H_2O$  correspond à 0,096381 mg de Co.

Le pourcentage de 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

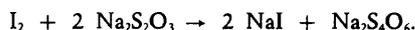
La présente méthode s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par les méthodes 10.1 ou 10.2 pour lesquels une déclaration de l'élément (cuivre) est requise par la directive 89/530/CEE.

## 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 ( $HNO_3$ ,  $\rho$ : 1,40 g/ml)

4.2. Urée  $[(NH_2)_2 C = O]$

4.3. Solution aqueuse à 10 % (m/m) de bifluorure d'ammonium ( $NH_4HF_2$ )

Conserver la solution dans un récipient en plastique.

4.4. Solution d'hydroxyde d'ammonium 1 + 1

Mélanger 1 volume d'ammoniaque ( $NH_4OH$ ,  $\rho$ : 0,9g/ml) et 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 ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 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  $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ . Ajouter environ 500 ml d'eau. Faire bouillir tout en agitant. Refroidir à la température ambiante.

La solution ne se conserve pas longtemps.

## 5. PRÉPARATION DE LA SOLUTION À ANALYSER

5.1. 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), et 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 (4.5) 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 solution de thiosulfate de sodium utilisée, en ml

V est le volume de l'extrait obtenu suivant 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 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 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 la directive 89/530/CEE.

## 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 M

Voir méthode 10.4, point 4.1.

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

Voir méthode 10.4, point 4.2.

4.3. Solution de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ρ: 1,11 g/ml), 30 %, exempte d'oligo-éléments

## 4.4. Solutions de sel de lanthane à 10 g de La par litre

Voir méthode 10.4, point 4.3.

## 4.5. Solutions étalons 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 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 10.4, 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 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 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 utilisée 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 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. 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 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 :

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

Si la méthode 10.3 a été utilisée :

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

où :

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

$X_a$  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 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 : 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 et 10.2 pour lesquels une déclaration de l'élément (manganèse) est requise par la directive 89/530/CEE.

**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 ( $H_2SO_4$ ,  $\rho$ : 1,84 g/ml)

4.2. Acide sulfurique environ 9 M

Mélanger avec précaution 1 volume d'acide sulfurique concentré (4.1) et 1 volume d'eau.

4.3. Acide nitrique 6 M

Mélanger 3 volumes d'acide nitrique ( $HNO_3$ ,  $\rho$ : 1,40 g/ml) et 4 volumes d'eau.

4.4. Acide nitrique 0,3 M

Mélanger 1 volume d'acide nitrique 6 M et 19 volumes d'eau.

4.5. Bismuthate de sodium ( $NaBiO_3$ ) à 85 %

4.6. Kieselguhr

4.7. Acide orthophosphorique 15 M ( $H_3PO_4$ ,  $\rho$ : 1,71 g/ml)

4.8. Solution de sulfate ferreux 0,15 M

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 41,6 g de sulfate ferreux heptahydrate ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Ajouter 25 ml d'acide sulfurique concentré (4.1) et 25 ml d'acide phosphorique (4.7). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Homogénéiser.

4.9. Solution de permanganate de potassium 0,020 M

Peser à 0,1 mg près 3,160 g de permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ). Les dissoudre et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

4.10. Solution de nitrate d'argent 0,1 M

Dissoudre 1,7 g de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) 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.

Si la présence d'ions chlorure est inconnue, 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 et de dimension appropriée, placer une aliquote de l'extrait contenant 10 à 20 mg de manganèse. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 9 M (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 M (4.2).

## 7. MODE OPÉRATOIRE

Dans le bécher de 400 ml contenant la solution à doser, ajouter 25 ml d'acide nitrique 6 M (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 M (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 M (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 M (4.8). Si le filtrat se colore en jaune après addition de sulfate ferreux, ajouter 3 ml d'acide orthophosphorique 15 M (4.7).

Titrer au moyen d'une burette l'excès de sulfate ferreux par la solution de permanganate de potassium 0,02 M (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.

*NB.* : 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 M correspond à 1,099 mg de manganèse (Mn)

$$M_n (\%) \text{ de l'engrais} = (X_b - X_s) \times 0,1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

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 obtenu 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 et 10.2 pour lesquels une déclaration de l'élément (molybdène) est requise par la directive 89/530/CEE.

## 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 M

Dans une fiole jaugée de 1 litre contenant 800 ml d'eau, ajouter avec prudence 55 ml d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ,  $\rho = 1,84$  g/ml). Mélanger. Après refroidissement, compléter à 1 litre. Mélanger.

## 4.2. Solution ammoniacale diluée (1 : 3)

Mélanger un volume d'ammoniaque concentrée ( $NH_4OH$ ,  $\rho = 0,9$  g/ml) et 3 volumes d'eau.

## 4.3. Solution d'acide acétique dilué (1 : 3)

Mélanger 1 volume d'acide acétique concentré ( $CH_3COOH$ ,  $\rho = 1,049$  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. Amener à 100 ml.

## 4.6. Solution de 8-hydroxyquinoléine (oxine)

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 3 g d'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 électrodes en verre

5.3. Étuve chauffante réglée à 130 - 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 poids constant (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.

$$\text{Mo (\% de l'engrais)} = X \times 0,02305 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

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 cette 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 et 10.2 pour lesquels une déclaration de l'élément (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 10.4, point 4.1.

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

Voir méthode 10.4, point 4.2.

#### 4.3. Solutions 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 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. 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 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 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. Compléter à 100 ml avec la solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (4.2). Homogénéiser. Ces solutions contiennent 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 (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 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

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 :

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

---