

Ions d'hydrogène échangeables pour déterminer la capacité potentielle d'échange cationique

Version 2.0 (2020)

Code	KAK-H		Secteurs d'utilisation possibles
Secteur d'utilisation	Conseil de fumure	Grandes cultures et herbage	x
		Légumes (en pleine terre et sous serre)	
		Viticulture, Arboriculture, Culture de baies, Plantes aromatiques et médicinales	
	Caractérisation du site		x
	Appréciation des polluants		x
	Engrais de recyclage	Compost	
		Digestat solide	
		Digestat liquide	
		Boue d'épuration	
	Engrais de ferme	Fumier	
		Lisier	
Engrais minéraux			
Charbon végétal			
Recherche			
Bases légales / Mise en application de prescriptions légales	Mesure de la capacité d'échange cationique pour le conseil de fumure selon les principes de la fertilisation des cultures agricoles en Suisse (PRIF)		
Critères de reconnaissance pour les laboratoires	-		
Méthodes correspondantes	Prélèvement de l'échantillon	AF-PN, OW-PN	
	Préparation de l'échantillon	AF-OW-PA	
	extraction	KAK-Ex	
	mesure	KAK, KAK-H	

Domaine de concentration / de mesure	
Résultat	cmol H ⁺ / kg de terre sèche; à une décimale près
Méthodes équivalentes	Cette méthode correspond à KUK-Ex, mais sans sa restriction concernant la valeur pH des sols. Les résultats de KAK ne diffèrent pas significativement de ceux de KUK1, recommandé pour les sols dont le pH est inférieur à 5.9, si KUK1-Ex est utilisé avec un surplus de solution d'échangeur acide (c'est-à-dire avec un poids réduit de sol).
Sécurité / environnement	Le baryum est un élément très toxique lorsqu'il est ingéré. Il est également nocif pour l'environnement et doit être éliminé de manière adéquate.



Ions d'hydrogène échangeables pour déterminer la capacité potentielle d'échange cationique

1. Principe

Pour déterminer la capacité potentielle d'échange cationique, les échantillons de sol sont traités avec une solution de chlorure de baryum à 0,1 M tamponnée à un pH de 8,1 et filtrés (voir la méthode FM-KAK-Ex). Les ions hydrogène H⁺ échangés sont déterminés par titrage.

Le tampon, la triéthanolamine à 0,03 M, est présent dans la solution d'échange à environ 60% sous forme déprotonée. Pendant l'échange (FM-KAK-Ex), les ions hydrogène libérés protonent la triéthanolamine. La quantité restante de triéthanolamine non protonée est déterminée par titrage. La quantité d'ions hydrogène échangés peut être calculée à partir de la différence de la triéthanolamine de la solution d'échange.

2. Exécution

Appareils et ustensiles

- (A) Fiole graduée de 1000 ml
- (B) Bêchers de 200-250 ml
- (C) Pipettes jaugées de 25 ml
- (D) Eprouvette graduée
- (E) Dispositif de dosage ou burette (de 0 à 10 ml, précision de lecture d'au moins ± 0.02 ml)
- (F) pH-mètre, précision de lecture de ≤ 0.01 unités de pH
- (G) Agitateur magnétique avec baguettes ou unité de titrage automatique

Réactifs

- (1) Eau déminéralisée (H₂O, conductibilité $< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$)
- (2) Solution d'acide chlorhydrique 1 M (Titrisol) (HCl, M=34.46 g/Mol)
- (3) Solution d'acide chlorhydrique 0,05 M:
Pipeter 50 ml de HCl à 1 M (2) dans une fiole graduée de 1000 ml (A), remplir de H₂O (1) et mettre au trait.

Mode opératoire

Pipeter (C) 25 ml de filtrat de la méthode FM-KAK-Ex dans le bécher (B), diluer avec 50 ml de H₂O (1) (D) et titrer avec HCl à 0,05 M (3) jusqu'à l'obtention d'un pH = 5,0 (E,F,G).

Titre au moins deux solutions à blanc qui seront traitées de la même manière que les échantillons lors de l'extraction (méthode FM-KAK-Ex).

Remarques:

Important: le calcul consiste à effectuer la différence entre deux grands nombres, ce qui exige une prudence particulière.

Une inexactitude de « seulement » 0,1 ml dans la différence entre la valeur à blanc et l'échantillon entraîne une erreur de 1 cmol H⁺/kg pour un échantillon de 3 g (pour les sols dont le Corg ≥ 6 %). Par conséquent, la solution d'échange de toute une série de mesures - y compris les valeurs à blanc - doit provenir du même lot.

Si un dispositif de titrage automatique avec une précision de dosage de 0,001 ml est disponible, le titrage peut être effectué avec du HCl à 0,1 M.

Les courbes de titrage expérimentales et calculées montrent que le point final est un pH de 5,0. C'est avec ce pH que sont obtenus les résultats les plus facilement reproductibles. Le choix du point final est peu critique – dans la mesure où il est identique dans toute la série de mesures et où le pH $\leq 5,3$: même avec un pH 3,0 comme point final, les résultats n'ont pas différé de manière significative du pH 5 (écart $0,03 \pm 0,25$ Cmol H⁺/kg, N=58).

Pour le titrage, les extraits ne doivent être dilués que dans la limite du nécessaire pour placer l'électrode, l'agitateur et la burette. (Lorsque tous les éléments sont bien placés, 15 ml d'eau peuvent suffire au lieu de 50 ml). Plus la dilution est importante, plus le saut de pH sera plat et donc plus la précision sera faible.

3. Calcul

Calcul de la concentration de H⁺ en cmol H⁺ / kg

Éléments de calcul

E	=	Pesée de l'échantillon	(= 6 g ou 3 g)
V _{ex}	=	Volume de la solution d'extraction	(= 150 ml)
V _{tit}	=	Volume (aliquote) pour le titrage	(= 25 ml)
C _{HCl}	=	Concentration d'acide chlorhydrique en Mol/l	(= 0.05 Mol/l)
a	=	Consommation de HCl in ml pour le titrage de la valeur à blanc	(env. 9 ml 0.05 M HCl)
b	=	Consommation de HCl in ml pour le titrage de l'échantillon	

$$\text{cmol H}^+ / \text{kg de sol} = (a - b) [\text{ml}] \cdot V_{\text{ex}}/V_{\text{tit}} \cdot 1/E [\text{g}^{-1}] \cdot C_{\text{HCl}} [\text{Mol/l}] \cdot 100 [\text{cmol/Mol}]$$

Pour V_{ex} = 150 ml, V_{tit} = 25 ml, C_{HCl} = 0.05 Mol/l la formule donne

Avec E = 6 g: cmol H⁺ / kg de terre = (a - b) · 5

Avec E = 3 g cmol H⁺ / kg de terre = (a - b) · 10

Avec E = 6 g et V_{ex} = 150 ml, la capacité du tampon (triéthanolamine) correspond à environ 45 cmol H⁺ / kg de terre. Cependant, la saturation commence déjà à des teneurs plus basses: → Pour les résultats >25 cmol H⁺ / kg de terre avec échantillon de 6 g (resp. 50 cmol H⁺ / kg de terre avec échantillon de 3 g), l'extraction doit être répétée avec la moitié du poids d'échantillon.

4. Résultat

cmol H⁺ / kg de terre sèche; à une décimale près

Remarque: L'indication en cmol H⁺ / kg de terre (« centième de mol par kg de terre ») donne les mêmes valeurs numériques que l'ancienne indication en meq H⁺ / 100 g de terre et correspond aux normes en vigueur.

5. Remarques

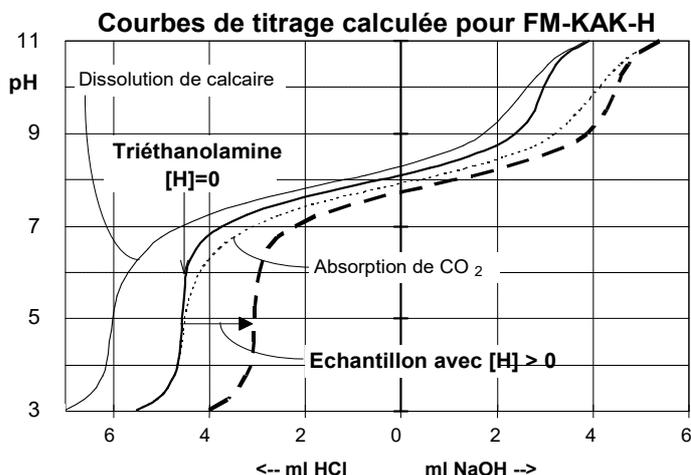
Par rapport à la méthode

La méthode KAK-H est basée sur la méthode KUK2-H et a été mise à jour et complétée par des explications sur la chimie du titrage et sur la validation.

Les courbes de titrage:

La figure suivante montre les courbes de titrage de la triéthanolamine pure, d'un extrait d'un échantillon avec des ions H⁺ échangeables et d'un extrait d'un échantillon calcaire. Les courbes ont été calculées pour un titrage avec HCl à 0,1 M (de « 0 » vers la gauche) et NaOH à 0,1 M (de « 0 » vers la droite) respectivement. Ces dernières ne sont pas nécessaires pour effectuer l'analyse, mais servent à comprendre la chimie du titrage (voir le rapport de validation).

On peut également en déduire que la dissolution de calcaire peut entraîner des résultats négatifs pour l'ion H⁺ échangeable. Dans ces cas, {H⁺} ne doit pas être pris en compte dans le calcul du KAK_{pot} et la saturation en bases est de 100%. En présence de cristaux de calcaire très solubles, la dissolution du calcaire conduit à des résultats peu reproductibles.



6. Validation

Précision

Les solutions de 3 extractions (FM-KAK-Ex) ont été mélangées. Ensuite, l'écart-type (E) et/ou le coefficient de variation (CV) ont été déterminés à l'aide de 10 titrages:

Elément	Faible teneur		Teneur moyenne			Teneur élevée	
	cmol+/kg	E	cmol+/kg	E	CV	cmol+/kg	CV
{H ⁺ }	4.73	0.04	20.10	0.03	0.1 %	39.94	0.2 %

Reproductibilité

Pour 15 échantillons, des répétitions de mesures indépendantes (5 fois au moins) ont donné les écarts-types moyens et les coefficients de variation suivants:

Elément	Valeur (faible)	Ecart-type	N	Valeur (élevée)	Coeff. de variation	N
	cmol+/kg	cmol+/kg				
{H ⁺ }	< 6	0.2	7	≥ 6	3 %	8

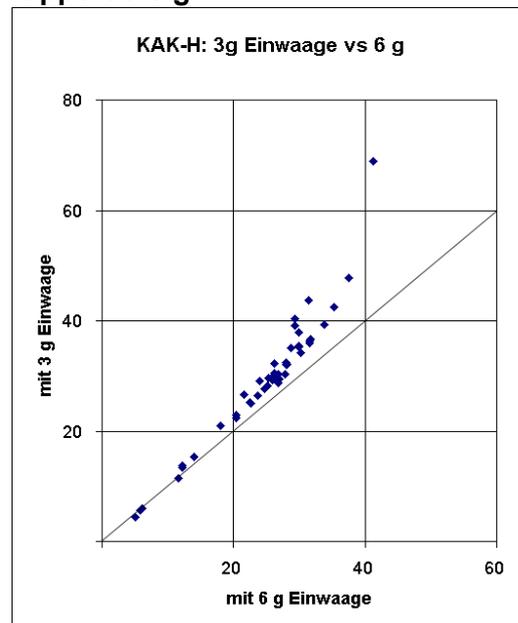
Robustesse / Justesse

Le graphique ci-contre montre le phénomène de saturation de la triéthanolamine mentionné ci-dessus: les valeurs de KAK-H >45 cmol+/kg ne peuvent absolument pas être appréhendées avec un échantillon de 6 g et il faut s'attendre à ce que le résultat de {H+} soit incomplet dès 25 cmol+/kg.

Les documents de validation détaillés fournissent des informations supplémentaires sur la robustesse et la justesse de la méthode et des détails sur les tableaux ci-dessus. Ils peuvent être demandés à la rédaction.

Un résumé actualisé de la validation est également disponible.

KAK-H: Echantillon de 3 g par rapport à 6 g



7. Histoire

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1.0 (2005)	Établissement méthode		
Version 2.0 (2020)	Statut méthode	Méthode de référence	Méthode de recherche
	Éditorial	Publication électronique avec layout modifié	
	éditorial	Traduction française	

Impressum

Éditeur	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich www.agroscope.ch/referenzmethoden
Renseignements	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020