

# Détermination du sulfate dans l'extrait de 0.01 M chlorure de calcium (1:4)

Version 1.1 (2020)

Code	Smin	Secteurs d'utilisation possibles	
Secteur d'utilisation	Conseil de fumure	Grandes cultures et herbage	x
		Légumes (en pleine terre et sous serre)	x
		Viticulture, Arboriculture, Culture de baies, Plantes aromatiques et médicinales	
	Caractérisation du site		
	Appréciation des polluants		
	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 des éléments nutritifs pour le conseil de fumure selon le principe de la fertilisation des cultures agricoles en Suisse (PRIF).		
Critères de reconnaissance pour les laboratoires	-		
Méthodes correspondantes	Prélèvement de l'échantillon	NM-PN	
	Préparation de l'échantillon	NM-PA	
	extraction	NM-Ex	
	mesure	Smin	

Domaine de concentration / de mesure	0 – 80 mg SO <sub>4</sub> -S / kg terre fine
Résultat	mg SO <sub>4</sub> -S/kg de terre sèche; une décimale. kg SO <sub>4</sub> -S/ha; sans décimale
Méthodes équivalentes	
Sécurité / environnement	Pas de précautions spéciales



## 1. Principe

La forme minérale du soufre disponible pour les plantes, le sulfate, est désignée par  $S_{\min}$ , ceci par analogie à  $N_{\min}$ . Elle est également extraite à l'aide de chlorure de calcium (0.01 M  $\text{CaCl}_2$ , 1:4) (cf. méthode de référence NM-Ex). Le sulfate est déterminé dans l'extrait non dilué par chromatographie ionique (avec suppression chimique et détection conductimétrique).

La teneur en  $S_{\min}$  (en kg  $\text{SO}_4\text{-S}$  par ha) est calculée à partir du résultat de mesure (mg  $\text{SO}_4\text{-S}$  par litre), tout comme pour  $N_{\min}$ .

## 2. Exécution

### Remarque préliminaire

Pour la chromatographie ionique, il existe différents instruments dont le principe varie parfois, ainsi qu'un grand nombre de colonnes avec différentes sélectivités, éluants et temps de rétention, parmi lesquels certains devraient bien convenir pour la détermination du  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'extrait de chlorure de calcium (0.01 M) provenant d'échantillons de sols.

La méthode décrite ici ne contient aucune appréciation des différents fabricants, mais décrit une possibilité largement testée avec une colonne et un éluant courants. L'adaptation de la méthode à d'autres instruments et d'autres colonnes ainsi que sa validation se font sous la responsabilité du laboratoire concerné.

### Appareils et ustensiles

- (A) Balance (précision 0.1 g).
- (B) Divers pipettes et ballons jaugés.
- (C) Système de chromatographie ionique avec détection conductimétrique et boucle d'injection de 25  $\mu\text{l}$ .
- (D) Colonne et précolonne appropriées à la détection de sulfate à côté d'un grand excès de chlorure.  
*Ici: Dionex AG4A-SC + AS4A-SC (4 mm).*
- (E) Suppresseur  
*Ici: Suppresseur auto-régénérant Dionex ASRS, courant 50 mA.*  
*Remarque: ce suppresseur n'a pas besoin de solution régénératrice.*
- (F) Echantillonneur  
*Ici: Dionex AS40. Nécessite de l'air comprimé pour actionner la vanne d'injection.*
- (G) Hélium pour dégazer l'éluant

### Réactifs:

- (1) Eau déminéralisée ( $\text{H}_2\text{O}$ , conductivité < 5  $\mu\text{S/cm}$ ).
- (2) Eluant, approprié aux colonnes (D) et suppresseur (E).  
*Ici: Eluant Carbonate/Bicarbonate:*
  - (2a) Carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 286.14 g/mol, p.a.
  - (2b) Bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ , 84.00 g/mol, p.a.
  - (2c) Eluant concentré :  
Dissoudre 41.2 g de carbonate de sodium (2a) et 11.4 g de bicarbonate de sodium (2b) dans 1 litre d'eau (1).
  - (2d) Eluant: 1.8 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1.7 mM  $\text{NaHCO}_3$ : 25 ml d'éluant concentré (2c) et 2 litres de  $\text{H}_2\text{O}$  (1)
- (3) Solution d'extraction (0.01 M  $\text{CaCl}_2$ ).
- (4) Solutions standard :
  - (4a) solution titrée (0.5 Mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), prête à l'emploi.
  - (4b) solution standard (0.02 Mol/L): apporter 20 ml de la solution titrée (4a) avec  $\text{H}_2\text{O}$  (1) à 500 ml.

## (5) Solutions d'étalonnage:

(5a) Solution d'extraction (3) = 0  $\mu\text{Mol S/L}$  = 0 mg  $\text{SO}_4\text{-S/L}$ 

Dans la suite on ajoute la solution d'extraction (3) au volume indiqué de la solution (4b) pour obtenir un volume final de 200 ml:

(5b) 0.2 ml solution (4b) = 20  $\mu\text{Mol S/L}$  = 0.63 mg  $\text{SO}_4\text{-S/L}$ (5c) 0.5 ml solution (4b) = 50  $\mu\text{Mol S/L}$  = 1.60 mg  $\text{SO}_4\text{-S/L}$ (5d) 2.0 ml solution (4b) = 200  $\mu\text{Mol S/L}$  = 6.41 mg  $\text{SO}_4\text{-S/L}$ (5e) 4.0 ml solution (4b) = 400  $\mu\text{Mol S/L}$  = 12.82 mg  $\text{SO}_4\text{-S/L}$ (5f) 6.0 ml solution (4b) = 600  $\mu\text{Mol S/L}$  = 19.22 mg  $\text{SO}_4\text{-S/L}$ *Remarques:*

*La fonction d'étalonnage n'est clairement pas linéaire. Elle est calculée à l'aide d'une régression quadratique.*

*Les points d'étalonnage doivent éventuellement être adaptés aux propriétés spécifiques des instruments utilisés.*

*Si le logiciel d'interprétation peut calculer des courbes d'étalonnage en forme de S, il est possible d'étendre la plage d'étalonnage à des valeurs encore plus élevées.*

**Mode opératoire:**

Installer les instruments (C, D, F, G) (cf. mode d'emploi des instruments), rincer et remplir les tuyaux d'éluant par pompage rapide en évitant les colonnes.

Mettre le débit de l'éluant à 2 ml/min et le courant du suppresseur à 50 mA. Attendre que la ligne de base soit constante.

Injecter un étalon et examiner le chromatogramme:

Adapter le repérage du pic (maximum) au temps de rétention, intervalle de temps  $\pm 5\%$ ;

Durée de mesure: 1 minute de plus que le temps de rétention de  $\text{SO}_4^{2-}$  (6-8 min.);

Comparer la surface du pic et la pression de la colonne à la valeur empirique (cf. remarques).

Mesurer les étalons et les échantillons non dilués (F).

Calcul des résultats à partir de la surface du pic.

- Remarques:*
- Lorsque les valeurs de mesure se situent au-dessus de la série d'étalonnage, les extraits doivent être dilués et mesurés à nouveau. Le facteur de dilution doit être pris en compte dans le calcul.
  - Le temps de rétention de  $\text{SO}_4^{2-}$  diminue de 8.3 minutes à moins de 6, plus la colonne est ancienne. La surface du pic devrait néanmoins rester constante.
  - Les symptômes suivants indiquent le besoin d'un nettoyage de colonnes: temps de rétention plus court (<6 min), pics plus larges et/ou asymétriques. Pour nettoyer la colonne mentionnée, monter la précolonne AG4A-SC derrière la colonne AS4A-SC et décrocher le suppresseur. Puis faire circuler successivement de l'eau, 1 M HCl, de l'eau, 0.2 M NaOH, de l'eau, 90% d'acétonitrile et de nouveau de l'eau (cf. mode d'emploi des instruments). Si le nettoyage reste sans résultat, il faut changer les colonnes.
  - Avec l'Autosampler AS40, les extraits sont injectés à travers un filtre à membrane de 20  $\mu\text{m}$  situé dans le couvercle du tube à essai. Pour les autres distributeurs d'échantillons, il peut être préférable pour la durée de vie des colonnes, qui sont du matériel onéreux, de nettoyer les extraits par filtration membranaire.
  - Si la pression des colonnes est trop élevée par rapport aux valeurs empiriques, le filtre d'entrée de la précolonne doit être changé.
  - Attention: Avec ASRS, ne jamais pomper d'éluant lorsque le suppresseur est à l'arrêt. Si cela se produit malgré tout, les surfaces des pics seront trop petites pendant plusieurs jours, sauf si on régénère le suppresseur avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. mode d'emploi de l'instrument).
  - Le temps de rétention s'accroît de quelques secondes plus la concentration de sulfate augmente. Comparé aux étalons exclusivement aqueux, le  $\text{CaCl}_2$  augmente le temps de rétention d'env. 0.1 min.

### 3. Calcul

#### Teneurs en SO<sub>4</sub>-S de la terre sèche, en mg/kg

A = mg SO<sub>4</sub>-S/L d'extrait. Concentration de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans l'extrait, donné par l'instrument.

MS = kg de terre sèche/kg de terre fraîche/MS% = MS \* 100%

mg SO<sub>4</sub>-S/kg de terre sèche = a [mg SO<sub>4</sub>-S/L d'extrait] \* 0.6 [l]/0.15 [kg]/MS = a \* 4/MS

#### S<sub>min</sub>:

Pour le calcul du S<sub>min</sub> en kg SO<sub>4</sub>-S/ha les éléments suivants sont utilisés:

b = mg SO<sub>4</sub>-S/kg de terre sèche

DA = Densité apparente (masse volumique), en kg par litre

Tableau des densités apparentes (c) en relation avec la profondeur et la richesse en humus:

Profondeur (cm)	Humus (%)	Densité apparente (kg/L)
0-30	0-10	1.25
	10-20	1.00
	20-40	0.85
	40-60	0.65
	> 60	0.50
30-60	0-10	1.30
	10-20	1.25
	20-40	0.85
	40-60	0.65
	> 60	0.50
60-90	0-20	1.35
	20-40	0.85
	40-60	0.65
	> 60	0.50

P = Pierrosité (> 2 mm) en % Vol., estimés au champ.

E = Epaisseur de la couche analysée en dm.

kg S/ha = b [mg S/kg MS] \* DA [kg/dm<sup>3</sup>] \* E [dm]/10<sup>6</sup> [mg/kg] \* 10<sup>6</sup> [dm<sup>2</sup>/ha] \* (100-P)/100

### 4. Résultat

mg SO<sub>4</sub>-S/kg de terre sèche; une décimale.

kg SO<sub>4</sub>-S/ha; sans décimale

### 5. Remarque

–Pour leur teneur en S<sub>min</sub>, les extraits de CaCl<sub>2</sub> sont stables quelques jours à température ambiante.

## 6. Validation

### Instruments:

La validation a été effectuée avec un module chromatographique Dionex LC20, avec une pompe GP50, un détecteur de conductivité ED40, un supprimeur ASRS Ultra et un Autosampler AS40. Commande de l'instrument et évaluation des pics avec le logiciel Chromeleon.

Avec l'éluant  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ , les colonnes AG4A-SC + AS4A-SC donnent les temps de rétention approximatifs suivants: 1.5 min pour le chlorure, 3.1 min. pour le nitrate, 5.2 min. pour le phosphate et 7 min. pour le sulfate.

Lors de la mesure dans 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  le grand pic de chlorure ne revient à la ligne de base que peu avant le pic de nitrate.

Les temps de rétention varient considérablement avec l'âge de la colonne. Par contre, les surfaces de pic sont relativement constantes (coefficient de variation plus de 4 ans: 2%).

### Etalonnage:

Avec les colonnes AG4A-SC + AS4A-SC et l'éluant  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ , on peut renoncer à une correction matricielle des étalons: les surfaces des pics ne se distinguent que d'environ 0.5%, lorsque les étalons sont préparés dans l'eau et non dans la solution d'extraction.

### Précision:

Dix déterminations consécutives de 5 échantillons avec des teneurs de 0.18 à 6.8 mg S/L ont affiché un écart-type de 0.01 mg S/L, resp. un coefficient de variation de 0.7%.

Lors de doubles déterminations qui n'ont pas été effectuées directement à la suite, avec une plage de teneurs comprises entre 0.08 et 16 mg S/L, le coefficient de variation moyen était de 0.9%.

### Stabilité des extraits:

48 extraits, conservés à température ambiante dans des bouteilles en plastique fermées, présentaient la même concentration de  $\text{SO}_4$  lors de la mesure après une semaine (différence  $0\% \pm 1\%$ ). Une légère diminution ( $-3\% \pm 3\%$ ) a été observée après deux mois.

### Conversion à $S_{\min}$ :

Pour pouvoir évaluer les paramètres de validation dans le contexte agronomique, il est nécessaire de disposer des valeurs  $S_{\min}$  en kg S/ha. Les estimations suivantes ont été faites pour un sol prélevé sur l'horizon 0-30 cm avec une teneur en humus  $<10\%$  (Densité apparente 1.25 kg/L), pierrosité 10% et 82% de MS, pour lequel 1 mg S/L correspond à un  $S_{\min}$  de 16.5 kg S/ha.

### Plage de travail:

Les écarts-types de la valeur à blanc et de deux échantillons avec  $<0.2$  mg S/L étaient compris entre  $\pm 0.002$  et  $\pm 0.004$  mg/L ( $N > 8$ ). A partir de là, on peut calculer la limite de détection = 0.01 mg S/L et la limite de détermination = 0.02 mg S/L.

Avec le facteur de conversion moyen mentionné, la plage de travail correspond à des teneurs  $S_{\min}$  comprises entre 0.4 et 320 kg/ha. Des teneurs plus élevées nécessitent une phase de dilution supplémentaire.

La comparaison entre le prélèvement de S - 20 kg/ha (céréales) à 80 kg/ha (colza) [DBF-GCH] – montre que la chromatographie ionique satisfait entièrement les exigences agronomiques. (Il faut savoir que la pierrosité et la densité apparente sont des valeurs d'estimation, dont le pourcentage d'incertitude est à un multiple de la précision de chromatographie ionique, ce qui se répercute directement sur le pourcentage d'incertitude de  $S_{\min}$ .)

**Autre domaine d'application:**

La détermination par chromatographie ionique peut également être utilisée pour déterminer le  $\text{SO}_4^{2-}$  dans des extraits 1:5 avec 0.025 M KCl, qui était utilisé en Suisse romande.

**NO<sub>3</sub>-N:**

Les mêmes chromatogrammes permettent de déterminer le NO<sub>3</sub>-N de N<sub>min</sub>. Il suffit d'ajouter du HNO<sub>3</sub> aux solutions d'étalonnage (5a-f), en utilisant les mêmes concentrations molaires que le sulfate. On obtient une plage de travail comprise entre 0.03 et 8.4 mg NO<sub>3</sub>-N par litre. La précision est semblable à celle de SO<sub>4</sub>-S. Il se peut toutefois que des doubles déterminations effectuées après un jour différent à cause de l'instabilité des liaisons azotées.

Sur une série de 162 échantillons, 16 échantillons, qui présentaient 0.06-0.17 mg N par litre avec la chromatographie ionique, se situaient en dessous de la limite de détection de l'analyse d'injection en écoulement. Pour les 146 autres échantillons, l'injection en écoulement a donné des résultats comparables à ceux de la chromatographie ionique, 105% ±10%.

**Justesse:**

Le soufre dissous peut également être déterminé par ICP-AES. Sur 162 échantillons, la différence par rapport à la chromatographie ionique était de 1% ± 19 %. Si l'on compare uniquement des échantillons avec S<sub>min</sub> >5 kg/ha, le résultat s'améliore à 0% ± 10 %. [Avec ICP-AES, la limite de détermination pour S<sub>min</sub> (2 kg/ha) était nettement plus élevée qu'avec la chromatographie ionique (0.3 kg/ha), de même que l'écart-type de deux déterminations répétées dix fois.]

La bonne concordance avec une méthode complètement différente témoigne de la justesse du procédé. Toutefois, la chromatographie ionique garantit uniquement la détermination de soufre minéralisé (sulfate) et non des autres types de sulfates dissous.

**7. Bibliographie**

Sinaj, S. et al. 2017 8/Fertilisation des grandes cultures. Dans: Principes de la fertilisation des cultures agricoles en Suisse (PRIF 2017) (Ed. W. Richner & S. Sinaj). Recherche Agronomique Suisse 8 (6), publications spéciales, 8/1 – 8/46.

**8. Histoire**

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1 (2008)	établissement de la méthode		
Version 1.1 (2020)	Changement statut Élargissement secteur d'utilisation éditorial	Méthode de référence Valable pour grandes cultures et herbage et aussi pour légumes  Publication électronique avec nouveau layout	Méthode de recherche  Seulement valable pour grandes cultures et herbages

**Impressum**

Éditeur	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich <a href="http://www.agroscope.ch/referenzmethoden">www.agroscope.ch/referenzmethoden</a>
Renseignements	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020