

Détermination de la capacité potentielle d'échange cationique et de la saturation en bases

Version 2.0 (2020)

Code	KAK		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	Ca: 6 – 75 cmol+/kg terre fine sèche Mg: 0.5 – 10 cmol+/kg terre fine sèche K: 0.1 – 1.3 cmol+/kg terre fine sèche Na: 0.03 – 0.3 cmol+/kg terre fine sèche n
Résultat	% de la saturation en base; pas de décimale. KAK _{pot} et les différents [X]: une décimale si <20 cmol+/kg, sinon pas de décimale
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.



Détermination de la capacité potentielle d'échange cationique et de la saturation en bases Principe

1. Principe

Pour déterminer la capacité potentielle d'échange cationique, les échantillons de terre sont extraits avec une solution de chlorure de baryum tamponnée par de la triéthanolamine à un pH de 8,1 (méthode FM-KAK-Ex). Les cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et, si nécessaire, Na^+) sont déterminés dans le filtrat.

KAK_{pot} est la somme des charges échangeables de Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et éventuellement de Na^+ (valeur T). Pour ce faire, $[\text{H}^+]$ est déterminé selon la méthode FM-KAK-H. Le pourcentage de cations alcalins et alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ (valeur S), anciennement appelés « bases », permet de calculer la **saturation en bases** (valeur V = valeur S / valeur T), qui est de 100 % si aucun H^+ échangeable n'est présent.

2. Exécution

Appareils et ustensiles

- (A) Spectromètre d'absorption atomique (SAA)
- (B) Photomètre à flamme ou spectromètre d'absorption atomique en mode émission
- (C) div. fioles graduées (100, 500, 1000 ml)
- (D) Pipettes jaugées 0.1 bis 20 ml
- (E) Système de dilution automatique (facultatif)

Réactifs

- (1) Eau déminéralisée (H_2O , conductibilité $<5 \mu\text{S}/\text{cm}$)
- (2) Solution d'acide chlorhydrique, HCl, 37%, pur.
- (3) Solution de lanthane à 0,2% dans env. 0.04 M HCl: ajouter H_2O (1) à 10 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (chlorure de lanthane, puriss.) et 20 ml de HCl 37% (2) jusqu'à obtenir 5 litres.
- (4) 1 M BaCl_2 (ajouter H_2O (1) à 244.3 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à obtenir 5 litres)
- (5) Solution d'échange: 0.1 M BaCl_2 , 0.03 M de triéthanolamine, 0.015 M HCl, pH 8.1 (voir méthode FM-KAK-Ex)
- (6) Solution standard de calcium I (1 g Ca/l) 1000 ppm:
Mettre le contenu d'une ampoule de Titrisol 1 g Ca/l dans une fiole graduée de 1l (C), ajouter H_2O (1) et mettre au trait.
- (7) Solution standard de calcium II 100 ppm:
Mettre 10 ml de solution standard Ca I (6) dans une fiole graduée de 100 ml (C), ajouter H_2O (1) et mettre au trait.
- (8) Solutions de calibrage Ca:
 - 0 ppm Ca: 0 ml de solution standard Ca II (7)
 - 1 ppm Ca: 1 ml de solution standard Ca II (7)
 - 2 ppm Ca: 2 ml de solution standard Ca II (7)
 - 4 ppm Ca: 4 ml de solution standard Ca II (7)
 - 6 ppm Ca: 6 ml de solution standard Ca II (7)
 - 8 ppm Ca: 8 ml de solution standard Ca II (7)
 - 12 ppm Ca: 12 ml de solution standard Ca II (7)

Placer ces différents volumes dans une fiole graduée de 100 ml (C) et mettre au trait avec une solution de lanthane (3).

- (9) Solution standard de magnésium I (1 g /l) 1000 ppm:

Mettre le contenu d'une ampoule de Titrisol 1 g Mg/l dans une fiole graduée de 1l (C), ajouter H₂O (1) et mettre au trait.

- (10) Solution standard de magnésium II 50 ppm:

Mettre 5 ml de solution standard Mg I (9) dans une fiole graduée de 100 ml (C), ajouter H₂O (1) et mettre au trait.

- (11) Solutions de calibrage Mg:

0 ppm Mg:	0ml de solution standard Mg II (10)
0.05 ppm Mg:	0.1ml de solution standard Mg II (10)
0.125 ppm Mg:	0.25ml de solution standard Mg II (10)
0.25 ppm Mg:	0.5ml de solution standard Mg II (10)
0.5 ppm Mg:	1ml de solution standard Mg II (10)
0.75 ppm Mg:	1.5ml de solution standard Mg II (10)
1 ppm Mg:	2ml de solution standard Mg II (10)

Placer ces différents volumes dans une fiole graduée de 100 ml (C) et mettre au trait avec une solution de lanthane (3).

- (12) Solution standard de potassium I (1 g K/l) 1000 ppm:

Mettre le contenu d'une ampoule de Titrisol 1 g K/l dans une fiole graduée de 1l (C), ajouter H₂O (1) et mettre au trait.

- (13) Solution standard de potassium II 100 ppm:

Mettre 10 ml de solution standard de potassium I (12) dans une fiole graduée de 100 ml (C), ajouter H₂O (1) et mettre au trait.

- (14) Solutions de calibrage K:

0 ppm K:	0 ml de solution standard K II (13) + 9 ml 1 M BaCl ₂
2.5 ppm K:	2.5 ml de solution standard K II (13) + 9 ml 1 M BaCl ₂
5 ppm K:	5 ml de solution standard K II (13) + 9 ml 1 M BaCl ₂
7.5 ppm K:	7.5 ml de solution standard K II (13) + 9 ml 1 M BaCl ₂
10 ppm K:	10 ml de solution standard K II (13) + 9 ml 1 M BaCl ₂
20 ppm K:	20 ml de solution standard K II (13) + 9 ml 1 M BaCl ₂

Placer ces différents volumes dans une fiole graduée de 100 ml (C) et mettre au trait avec H₂O (1).

- (15) Solution standard de sodium I (1 g Na/l) 1000 ppm:

Mettre le contenu d'une ampoule de Titrisol 1 g Na/l dans une fiole graduée de 1l (C), ajouter H₂O (1) et mettre au trait.

- (16) Solution standard de sodium II 100 ppm:

Mettre 10 ml de solution standard Na I (15) dans une fiole graduée de 100 ml (C), ajouter H₂O (1) et mettre au trait.

(17) Solutions de calibration Na:

0 ppm Na: 0 ml de solution standard Na II (16) + 9 ml 1 M BaCl₂0.25 ppm Na: 0.25 ml de solution standard Na II (16) + 9 ml 1 M BaCl₂0.5 ppm Na: 0.5 ml de solution standard Na II (16) + 9 ml 1 M BaCl₂1 ppm Na: 1 ml de solution standard Na II (16) + 9 ml 1 M BaCl₂2 ppm Na: 2 ml de solution standard Na II (16) + 9 ml 1 M BaCl₂3 ppm Na: 3 ml de solution standard Na II (16) + 9 ml 1 M BaCl₂Placer ces différents volumes dans une fiole graduée de 100 ml (C) et mettre au trait avec H₂O (1).**Mode opératoire**

Pour déterminer le Ca et le Mg, le filtrat de la méthode FM-KAK-Ex est dilué à 1:50 avec une solution de lanthane (3), laissé au repos pendant 4 heures, puis mesuré par spectrométrie atomique (A). Pour la détermination de K et de Na, le filtrat est mesuré non dilué (B).

Si la plage de mesure est dépassée, il faut augmenter la dilution, de Ca et Mg avec la solution de lanthane (3), de K et de Na avec la solution d'échange (5).

Les déterminations sont effectuées avec une flamme maigre dans les réglages et les plages de mesure suivantes:

Elément:	Appareil:	Longueur d'onde:	Solutions de calibration:	cmol+/kg de terre
Ca	Absorption (A)	422.7 nm	1- 12 ppm (8)	6 – 75*
Mg	Absorption (A)	285.2 nm, Slit 0.2	0.05- 1 ppm (11)	0.5 - 10*
K	Emission (B)	769.9 nm, Brûleur incliné	2.5 – 20 ppm (14)	0.1 - 1.3
Na	Emission (B)	589.0 nm, Brûleur incliné	0.25 – 3 ppm (17)	0.03 - 0.3

*Dilution 1 :50

Remarques sur le mode opératoire:

- Si le SAA ne peut pas traiter les courbes de calibration incurvées, les séries de calibration doivent être raccourcies.
- Lorsque l'on mesure le Ca et le Mg dans des solutions fraîchement diluées, on obtient souvent des valeurs aberrantes avec des résultats trop importants. Après une période d'attente de 4 heures, ce problème disparaît.
- Lors de la détermination de K et de Na, le baryum contenu dans la solution d'échange augmente la sensibilité du SAA de 80 %. Par conséquent, il faut également ajouter du Ba aux solutions de calibration. La quantité indiquée correspond à 90 % de la solution d'échange, puisqu'une partie du baryum est soustraite aux solutions par le processus d'échange.
- Pour la détermination de K et de Na, le brûleur incliné réduit l'incurvation de la courbe de calibration en diminuant la sensibilité. C'est aussi la raison pour laquelle, K est mesuré à une longueur d'onde moins sensible. (Attention: la linéarisation de la courbe de calibration en réglant le brûleur plus bas entraîne une augmentation des effets de matrice).
- Pour chaque série, les valeurs à blanc (voir FM-KAK-Ex) doivent également être mesurées. En outre, il faut veiller à éviter toute contamination, en particulier par le sodium.
- Avec un distributeur automatique d'échantillons et un système de dilution automatique, les contaminations peuvent être minimisées en effectuant les dilutions directement dans les tubes à échantillons. Pour le mélange, on peut souffler un peu d'hélium dans les échantillons en utilisant un tuyau fin.
- Pour le nettoyage, les tubes à échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée uniquement et retournés sur un Kleenex. (Les concentrations des solutions de mesure - en particulier de Ca - sont beaucoup plus faibles que celle de l'eau du robinet. Tout lavage « normal » implique donc une contamination).

3. Calcul

Calcul de la concentration des cations dans cmol+ / kg de terre

Éléments de calcul

Poids:	6 g resp. poids effectif pour des sols avec >6% C _{org} ou >25 cmol H ⁺ /kg,
Volume:	150 ml
Dilution:	variable
Valeur de mesure:	ppm = mg/litre
	Valeur de mesure = valeur de mesure SAA – moyenne des valeurs à blanc.
Résultat [X]	Concentration des cations cmol+ / kg de terre

Poids équivalents

Ca ²⁺ :	20.04 mg/mmol+
Mg ²⁺ :	12.15 mg/mmol+
K ⁺ :	39.10 mg/mmol+
Na ⁺ :	22.99 mg/mmol+

$$\frac{\text{mmol} +}{\text{g de terre}} = \text{valeur de mesure} \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \cdot \text{dilution} \cdot \frac{\text{volume (l)}}{\text{poids de l'échantillon(g)} \cdot \text{poids équivalent} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmol} +} \right)}$$

$$[X] \left(\frac{\text{cmol} +}{\text{kg de terre}} \right) = \text{valeur de mesure} \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \cdot \text{dilution} \cdot \frac{\text{volume (l)} \cdot 1000 \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) \cdot 0.1 \left(\frac{\text{cmol} +}{\text{mmol} +} \right)}{\text{poids de l'échantillon(g)} \cdot \text{poids équivalent} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmol} +} \right)}$$

$$= \text{valeur de mesure} \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \cdot \text{dilution} \cdot \frac{15}{\text{poids équivalent} \cdot \text{poids de l'échantillon}}$$

Calcul de la capacité potentielle d'échange cationique

$$\text{KAK}_{\text{pot.}} = \text{valeur T} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \text{ cmol+ / kg de terre}$$

Remarque: [H⁺] est déterminé à l'aide de la méthode KAK-H.

Calcul de la saturation en base

$$\text{Valeur S} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] \text{ en cmol+ / kg de terre}$$

$$\text{Saturation en bases en \%} = \text{valeur V} = 100 \cdot \text{valeur S} / \text{valeur T}$$

4. Résultat

% de la saturation en base; pas de décimale.

KAK_{pot} et les différents [X]: une décimale si <20 cmol+/kg, sinon pas de décimale

Remarque

L'indication en cmol+ / kg de terre correspond aux normes SI et signifie « charge positive en centième de mole par kg de terre ». Les valeurs numériques sont les mêmes que celles indiquées en meq / 100 g de terre. Les unités meq, méq, mval, ainsi que la normalité et l'indication « /100g » ne correspondent plus aux normes en vigueur.

5. Remarques

Comparaison de KAK avec KUK2

La précipitation du baryum (méthode KUK2) était nécessaire autrefois pour la détermination complexométrique du Ca et du Mg. Avec la spectroscopie d'absorption atomique, le baryum ne gêne pas, ce qui rend cette opération complexe inutile.

Lorsque le baryum est précipité selon la méthode KUK2, des quantités importantes de Ca et K sont également précipitées, c'est pourquoi les résultats de la méthode KAK ne sont pas identiques à ceux de la méthode KUK2. Cette coprécipitation est assez bien reproductible, ce qui permet une conversion chimico-analytique de KAK en KUK2:

$$\text{KUK2}_{\text{pot.}} = \text{valeur T} \approx [\text{Ca}^{2+}]_{\text{KAK}} * 0.8 + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{KAK}} + [\text{K}^+]_{\text{KAK}} * 0.56 + [\text{Na}^+]_{\text{KAK}} + [\text{H}^+]_{\text{KAK}} \text{ cmol+ / kg de terre}$$

*La conversion la plus exacte pour [Ca] est $[\text{Ca}]_{\text{KUK2}} = 0,47 * (\text{Ca}_{\text{KAK}})^{1,122}$*

Avec la méthode KAK-H, les phénomènes de saturation sont explicitement traités lors de la détermination de $[\text{H}^+]$, mais pas avec la méthode analogue KUK2-H. Par conséquent, les valeurs de $[\text{H}^+]_{\text{KAK}} > 25 \text{ cmol+ / kg de terre}$ sont supérieures aux valeurs de $[\text{H}^+]_{\text{KUK2}}$.

Comparaison avec les autres méthodes de détermination de KAK et la saturation en bases

Les valeurs KUK1 en dessous de la saturation ne diffèrent pas de manière significative des valeurs KAK:

$$\text{KUK1}_{\text{pot.}} = \text{valeur T} \approx [\text{Ca}^{2+}]_{\text{KAK}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{KAK}} * 1.17 + [\text{K}^+]_{\text{KAK}} + [\text{Na}^+]_{\text{KAK}} + [\text{H}^+]_{\text{KAK}} \text{ cmol+ / kg de terre}$$

Avec la méthode KUK1, les phénomènes de saturation sont déjà significatifs à partir de 15 (!) cmol+/kg, c'est pourquoi pour cette comparaison, on a utilisé un poids d'échantillon KUK1 de 2-5 g (au lieu de 20 g). (Avec la méthode KUK1, la capacité d'échange de la solution d'échange n'est que de 30 cmol+/kg avec un échantillon de 20 g. Voir « Remarques complémentaires »).

Les résultats de la saturation en bases des différentes méthodes peuvent également être comparés approximativement, voir le tableau suivant, qui utilise des valeurs inférieures aux phénomènes de saturation (c'est-à-dire le cas échéant avec un échantillon d'un poids plus faible):

Tableau: Conversion de la saturation en bases avec les différentes méthodes

KUK2	Valeur correspondante selon la méthode		
	KAK	KUK1 (mod.)	ISO 13536
0 %	0 %	0 %	0 %
10 %	15 %	21 %	17 %
20 %	30 %	38 %	34 %
30 %	40 %	51 %	48 %
40 %	50 %	62 %	60 %
50 %	60 %	71 %	72 %
60 %	70 %	78 %	82 %
70 %	80 %	85 %	92 %
80 %	85 %	91 %	100 %
90 %	90 %	96 %	
100 %	100 %	100 %	

Contrôle de la fiabilité des mesures SAA

Pour contrôler le SAA, il est recommandé de mesurer certains échantillons avec des additifs ("spikes") dans chaque série :

Ca, Mg: amener un échantillon de 2 ml + 4 ml 100 ppm Ca (7) + 0,5 ml 50 ppm Mg (10) avec une solution de lanthane (3) à 100 ml (=dilution 1:50)

K: ajouter 0,200 ml de 1000 ppm de K (12) à 20 ml d'échantillon.

Na: ajouter 0,050 ml de 1000 ppm de Na (15) à 20 ml d'échantillon,

Ces échantillons doivent contenir $25,0 \pm 2$ cmol+/kg de plus de Ca, $2,67 \pm 0,4$ cmol+/kg de plus de Mg, $0,64 \pm 0,06$ cmol+/kg de plus de K et $0,27 \pm 0,05$ cmol+/kg de plus de Na que les mêmes échantillons sans additifs, sinon les paramètres du SAA doivent être vérifiés.

6. Validation

Précision

Pour chaque élément, on a déterminé l'écart-type (E) et/ou le coefficient de variation (CV) pour des teneurs faibles, moyennes et élevées en répétant dix fois la mesure:

Elément	Faible teneur cmol+/kg		Teneur moyenne cmol+/kg			Teneur élevée cmol+/kg	
	E		E	CV	CV		
Ca	4.80	0.17	26.9	0.2	0.9 %	55.1	2.2 %
Mg	0.73	0.02	3.13	0.04	1.1 %	7.91	2.4 %
K	0.103	0.002	0.574	0.004	0.6 %	0.897	0.5 %
Na	0.040	0.001	0.194	0.001	0.7 %	0.303	0.5 %

Pour le Ca et Mg, il s'agit de 10 dilutions du même échantillon.

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	Domaine (faible)	Ecart-type	N	Domaine (élevé)	Coefficient de variation	N
	cmol+/kg	cmol+/kg		cmol+/kg		
Ca	< 15	0.22	9	> 5	3 %	10
Mg	< 2	0.03	11	> 1	3 %	7
K	< 1	0.01	14	> 0.3	4 %	6
Na	< 0.2	0.005	14	> 0.1	4 %	4
KAK	< 20	0.3	7	> 9	3 %	15

Pour la saturation en bases, l'écart-type moyen était de 0,8 %, N = 15

Récupération des Spikes

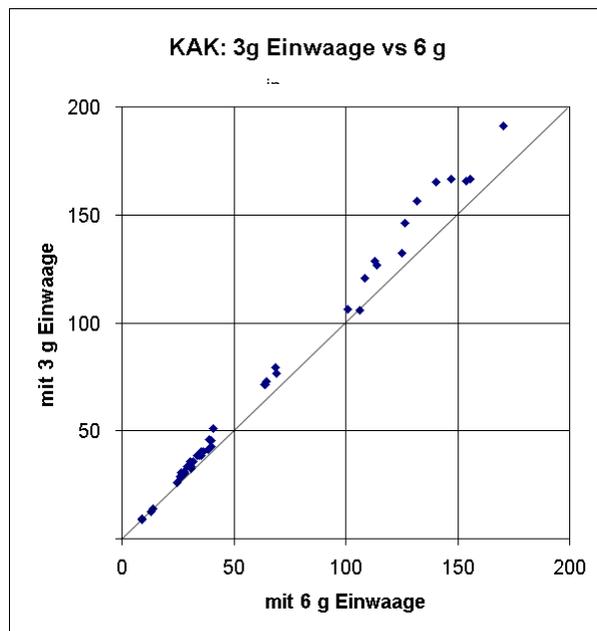
Ca: $98 \pm 3\%$ (N=89), Mg: $100 \pm 3\%$ (N=84), K: 98 ± 4 (N=79) %, Na: $100 \pm 7\%$ (N=74)

Réduction du poids de l'échantillon / Phénomènes de saturation

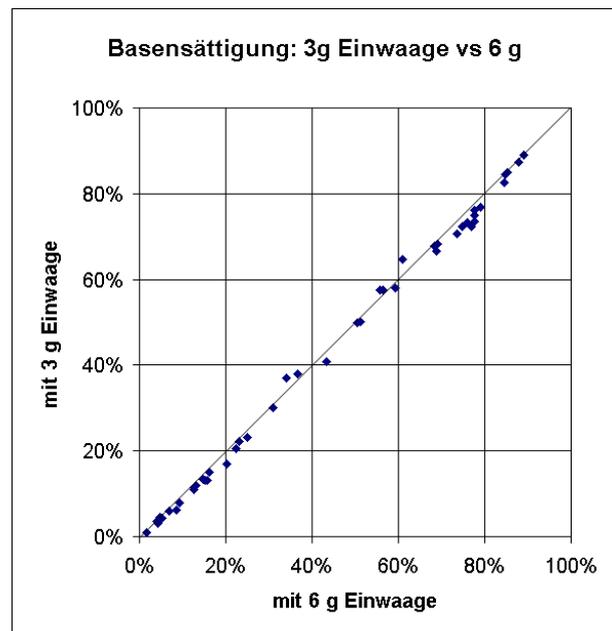
La réduction de moitié du poids de l'échantillon a donné en moyenne des valeurs S plus élevées de 9 %, grâce à un échange d'ions plus complet. La saturation n'est pas atteinte dans la pratique, car la concentration de baryum correspond à une valeur KAK de 500 cmol+/kg. (En revanche, des phénomènes de saturation chimique évidents se produisent lors de la détermination de KAK-H dès 25 cmol+/kg).

En pratique, 47 échantillons ont donné des valeurs KAK 10 % plus élevées lorsque le poids de l'échantillon était réduit de moitié, ce qui - étonnamment - n'a eu guère d'influence sur les saturations en bases.

KAK: Echantillon de 3 g par rapport à 6 g



Saturation en bases: Echantillon de 3 g par rapport à 6 g



Robustesse/Justesse

Les documents de validation détaillés fournissent des informations sur la robustesse et la justesse de la méthode et des détails sur les tableaux et graphiques ci-dessus. Ils permettent la comparaison avec les méthodes KUK1, KUK2 et ISO 13536. Le rapport de validation peut être demandé à la rédaction.

-

Limites de la méthode

Dans les sols avec > 30 % de calcaire et des pH supérieurs à 8,5, aucun résultat utile ne peut être obtenu en raison de la solubilité du calcaire et du carbonate de magnésium.

7. Remarques complémentaires

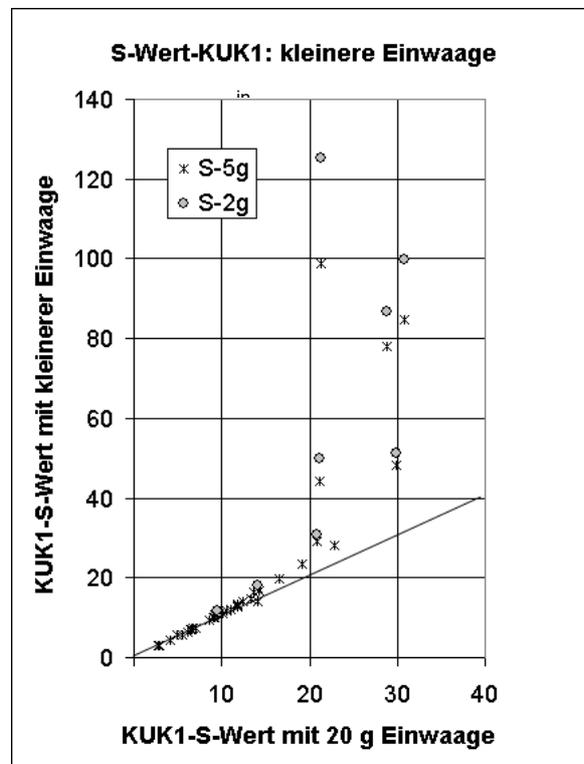
Na⁺ n'est généralement analysé que sur demande spéciale.

Saturation avec la méthode KUK1

Pour illustrer les phénomènes de saturation, le graphique suivant montre l'effet de la réduction du poids de l'échantillon sur la valeur S de KUK1.

À 30 cmol+/kg, la capacité de la solution d'échange est épuisée, mais avec un échantillon de 20 g, les valeurs S ne correspondent déjà plus à une capacité d'échange à partir de 20 cmol+/kg.

Valeur S KUK1: échantillon d'un poids inférieur



Attention: Le baryum est un élément très toxique s'il est ingéré. Il est également nocif pour l'environnement et doit être éliminé de manière appropriée.

8. Histoire

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1.0 (2005)	Établissement méthode		
Version 1.1 (2007)	éditorial	Adaption du chapitre 3 pour meilleure compréhension	
Version 2.0 (2020)	Statut méthode Éditorial	Méthode de référence Publication électronique avec layout changé Traduction en français	Méthode de recherche

Impressum

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