

Détermination du bore soluble à l'eau bouillante par ICP-OES / photométrie

Version 2.1 (2020)

Code	HW-B		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		
	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 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	AF-PN	
	Préparation de l'échantillon	AF-OW-PN	
	extraction	HWB-Ex	
	mesure	HW-B	

Domaine de concentration / de mesure	PRIF: < 0.6 mg B/ kg terre fine: sol est pauvre en B PRIF: > 5 mg/kg B /kg terre fine: terre est enrichie B
Résultat	
Méthodes équivalentes	La détermination photométrique d'après la méthode à l'azométhine et la détermination par ICP-OES sont considérées comme équivalentes. Les deux méthodes sont décrites dans ce document.
Sécurité / environnement	Pas de précautions spéciales
Divers	Pour éviter les contaminations, ne pas utiliser des verres en silicate de bore.



1. Principe

La concentration en bore dans l'extrait à l'eau bouillante est mesurée par ICP-OES à une longueur d'onde de 249.773 nm.

2. Exécution

Appareils et matériel:

- (A) ICP-OES, spectromètre d'émission atomique avec plasma à couplage inductif
- (B) Divers cylindres gradués et pipettes de plastique pour la préparation des solutions d'étalonnage
- (C) Eprouvettes en plastique pour le passeur d'échantillons automatique

Réactifs:

- (1) Eau déminéralisée (H_2O , conductibilité $< 5 \mu S/cm$).
- (2) Solution mère de bore (100 g B/L):
Dissoudre 0.5716 g d'acide borique (H_3BO_3 , $M = 61.83 \text{ g/mol}$) dans l'eau H_2O (1) puis diluer jusqu'à 1000 ml.
- (3) Solution standard de bore (2.5 g B/ L):
Diluer 5 ml de solution mère (2) avec de l'eau H_2O (1) jusqu'à 200 ml.
- (4) Solutions d'étalonnage
0.000 mg B/L: Diluer 0.0 ml de solution standard (3) avec H_2O (1) jusqu'à 50 ml
0.125 mg B/L: Diluer 2.5 ml de solution standard (3) avec H_2O (1) jusqu'à 50 ml
0.250 mg B/L: Diluer 5.0 ml de solution standard (3) avec H_2O (1) jusqu'à 50 ml
0.500 mg B/L: Diluer 10.0 ml de solution standard (3) avec H_2O (1) jusqu'à 50 ml
0.750 mg B/L: Diluer 15.0 ml de solution standard (3) avec H_2O (1) jusqu'à 50 ml
1.000 mg B/L: Diluer 20.0 ml de solution standard (3) avec H_2O (1) jusqu'à 50 ml

Mode opératoire:

La concentration en bore dans les extraits à l'eau bouillante, non dilués, est mesurée au moyen de l'ICP-AES (A) à une longueur d'onde de 249.773 nm.

Remarque: L'étalonnage et éventuellement une dilution sont à adapter aux spécificités de l'appareil si nécessaire.

3. Calcul

Eléments de calcul:

- a = Concentration en bore en mg/L
- V = Volume (0.1 L)
- E = Prise d'échantillon (0.02 kg)
- F = Facteur de dilution (1)

Calcul:

$$\text{mg B / kg} = a \text{ [mg/L]} * V \text{ [L]} / E \text{ [kg]} * F = a * 5 * F$$

4. Expression du résultat

mg B/kg de terre fine; une décimale.

5. Remarques

- Dans la plupart des cas, la verrerie de laboratoire usuelle est faite à partir de silicate de bore; ce matériau peut céder du bore dans l'eau. Il est par conséquent recommandé, pour la détermination du bore, de renoncer aux articles en verre.

6. Validation

Remarques préliminaires

Cette méthode étant relativement peu usitée, sa validation a été réalisée avec un investissement raisonnablement modeste, permettant cependant de la caractériser et d'identifier tous les points critiques.

Lors de la validation de la méthode colorimétrique à l'azométhine (révision du 01.02.96), des colorations résiduelles à peine visibles à l'œil sont survenues, malgré la décoloration des extraits au charbon actif, pouvant engendrer de graves erreurs de mesure. Une possibilité de correction adéquate est décrite en annexe, mais elle nécessite un surcroît de travail. C'est pourquoi la mesure de la concentration en bore par ICP-AES a été mise au point; elle est maintenant bien fondée et elle n'est pas sensible aux effets dus à cette coloration.

Pour la validation, on a utilisé un spectromètre d'émission atomique avec couplage inductif par plasma du type Arcos SOP de Spectro, avec passeur automatique ASX-520 de Cetac. Le système d'injection des échantillons est constitué d'un injecteur à diffusion croisée, d'une cellule de nébulisation Scott et d'un plasma radial. Puissance du plasma: 1.4 kW; débits de gaz: gaz de refroidissement 13 L/min, gaz auxiliaire 0.8 L/min et gaz d'injection 0.73 L/min; hauteur d'observation: 0.0 mm; introduction de l'échantillon: 2 mL/min; étalonnage: linéaire.

Limite de détection:

Avec l'ICP-OES utilisée, la limite de détection se situait à 0.002 mg/L, correspondant à 0.01 mg/kg. Sept mouchards (valeurs moyennes pour chaque série) affichaient 0.02 ± 0.03 mg/kg, et un huitième 0.21 mg/kg.

Reproductibilité

16 déterminations répétées plusieurs fois (en moyenne 4.4 fois) de manière indépendante, avec des teneurs situées entre 0.2 et 1.7 mg/kg, ont présenté un écart-type moyen de 0.03 mg/kg. C'est nettement mieux que ce qui est requis pour l'expression du résultat à une décimale. Dans les échantillons contenant plus de 0.5 mg/kg, le coefficient de variation moyen se situait à 3%.

Domaine d'utilisation:

La détermination du bore soluble à l'eau bouillante permet d'évaluer les disponibilités du sol et d'adapter la fumure en conséquence. D'après le schéma d'interprétation des DBF, les sols qui contiennent moins de 0.6 mg B/kg sont qualifiés de pauvres, tandis que ceux qui en renferment plus de 5 mg/kg sont considérés comme très riches.

La bonne reproductibilité des résultats démontre que la méthode correspond aux exigences. Aucun échantillon de terre très riche (>5 mg/kg) n'était disponible pour la validation de la méthode; le cas échéant, il faudrait diluer les extraits en conséquence.

Comparaison avec la méthode à l'azométhine:

La méthode à l'azométhine sans traitement au charbon actif, mais en tenant compte de la coloration de fond, (valeur d'extinction sans azométhine) a fourni de bons résultats pour huit échantillons (différences de 0.03 ± 0.03 mg/kg), 5 autres échantillons se situaient entre 0.1 et 0.3 mg/kg trop haut et un échantillon était entaché d'une erreur de 1.4 mg/kg, reproductible.

Après traitement au charbon actif et en tenant compte de la coloration de fond pour tous les échantillons (N =15), la méthode à l'azométhine a abouti aux mêmes résultats que l'ICP-AES sans traitement au charbon actif (différence $+0.03 \pm 0.07$ mg/kg). Pour la plupart des échantillons, la coloration de fond subsistant après le traitement au charbon actif engendrait une variation de 0.003 à

0.010 unités d'extinction, correspondant à une erreur de 0.06 à 0.19 mg/kg. Cependant, pour l'échantillon mentionné plus haut, la coloration de fond correspondait à 0.05 unités d'extinction, reproductible. Cette coloration de fond à peine perceptible à l'œil nu engendre sans correction une erreur de 1 mg/kg, ce qui n'est pas tolérable!

Justesse

La méthode de détermination du bore dans les extraits de sol par ICP-OES est utilisée depuis 1981 déjà, ce qui permet de la considérer comme étant bien établie. Avec les extraits ayant peu de coloration de fond, la concordance avec la méthode à l'azométhine, bien établie elle aussi, est très bonne. En 2009, deux échantillons analysés par un laboratoire de service ont présenté une différence de teneur inférieure à 0.01 mg/kg lors de la validation.

Détermination du bore par colorimétrie d'après la méthode à l'azométhine

- Si aucune ICP-OES n'est disponible, il est recommandé de recourir à la détermination du bore par la méthode à l'azométhine en tenant compte d'une éventuelle coloration de fond.
- Pour ce faire, on a besoin de ce qui suit (tous les réactifs p. a.):

- (11) Azométhine-H ($C_{17}H_{13}NO_8S_2$, $M = 423.42$ g/mol).
- (12) Tampon à l'acétate d'ammonium pH 5.8: dissoudre 250 g d'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4 , $M = 77.08$ g/mol) dans 500 ml H_2O (1) puis amener la pH à 5.8 par adjonction d'acide acétique (CH_3COOH , $M = 60.05$ g/mol).
- (13) Solution EDTA: dissoudre 4.563 g de Titriplex III (éthylène dinitrilo-tétraacétate-disodique dihydrate), ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, $M = 372.24$ g/mol) dans H_2O (1) et diluer jusqu'à 500 ml.
- (14) Acide ascorbique ($C_6H_8O_6$, $M = 176.1$ g/mol)
- (15) Solution d'azométhine-H: dissoudre 0.9 g d'azométhine-H (11) et 2 g d'acide ascorbique (14) dans 50 ml H_2O (1). Chauffer à 30°C en remuant. Rajouter 50 ml H_2O (1) et chauffer à 30°C. Filtrer dans l'obscurité dans un papier filtre plissé (p. ex. Schleicher & Schuell 602eh $\frac{1}{2}$). A l'abri de la lumière, cette solution tient au maximum 1 jour.
- (16) Réactif colorant combiné: mélanger 40 ml d'acétate d'ammonium (12), 20 ml de solution EDTA (13) et 40 ml de solution d'azométhine-H (15).
- (17) Réactif d'adaptation pour la détermination de la coloration de fond: mélanger 40 ml d'acétate d'ammonium (12), 20 ml de solution EDTA (13), 0.8 g d'acide ascorbique (14) et 40 ml d'eau.
- (18) Spectrophotomètre, cuvettes de 1 cm de long.

Mode opératoire:

Solution pour mesure: pipeter 5 ml de solution d'étalonnage ou d'extrait traité au charbon actif (cf. RM HWB-Ex, Annexe) dans une éprouvette en plastique (C), ajouter 2.5 ml de réactif colorant (16), mélanger et laisser à l'obscurité pendant 3 heures.

Solution de référence: pipeter 5 ml de solution d'étalonnage ou d'extrait traité au charbon actif (cf. RM HWB-Ex, Annexe) dans une éprouvette en plastique (C), ajouter 2.5 ml de réactif d'adaptation (17) et mélanger.

Evaluer l'absorption des solutions à mesurer par comparaison avec les solutions de référence à 412 nm (18) et interpréter.

Remarques:

- Lors de la procédure de validation, les valeurs d'extinction des standards d'étalonnage se situaient entre 0.1 (0 mg/L) et 0.5 (1 mg/L). La courbe d'étalonnage était nettement incurvée, justifiant une interprétation quadratique; l'exposant était une valeur positive.
- Avec un appareil mono-faisceau, les solutions à mesurer et les solutions de référence doivent être passées une à une, puis les différences doivent être interprétées séparément.

7. Bibliographie

S. Gupta und H. Häni, *Schriftenreihe der FAC, Liebefeld 1981, 126-130.*

8. Histoire

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1 (1995)	établissement de la méthode	Méthode photométrique	
Version 1.1 (1996)		Méthode photométrique révisée	
Version 2.0 (2011)	Révision méthode	Mesure avec ICP-OES établie Validation avec ICP-OES. Mesure est comparée à la méthode photométrique.	
Version 2.1 (2020)	éditorial	Publication électronique avec mise en page adaptée	

Impressum

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