

Détermination du taux de calcaire total du sol (CaCO₃)

Version 3.1 (2020)

Code	CaCO ₃		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	x
	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 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	Les limites de l'essai interlaboratoire PEP (WEPAL) doivent être respectées. Une liste des laboratoires reconnus pour les prestations écologiques requises et conseillés pour les analyses de sol pour le conseil de fumure est publiée annuellement sur les sites internet d'Agroscope et de l'OFAG.		
Méthodes correspondantes	Prélèvement de l'échantillon	AF-PN, OW-PN	
	Préparation de l'échantillon	AF-OW-PN	
	extraction	-	
	mesure	CaCO ₃	

Domaine de concentration / de mesure	Limite inférieure : 0.3% CaCO ₃
Résultat	% CaCO ₃ . une décimale Les valeurs inférieures à 0.3 % sont considérées comme 0 %.
Méthodes équivalentes	La méthode de référence se base sur l'appareil de Scheibler. L'appareil de Passon peut aussi être utilisé. ISO 10'693 Soil quality- Determination of carbonate content- Volumetric method DIN 18'129 Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Kalkgehaltsbestimmung
Sécurité / environnement	Pas de précautions spéciales



Détermination du taux de calcaire total du sol (CaCO₃)

1. Principe

Le calcaire total est mesuré par la quantité totale de gaz carbonique (CO₂) formé par l'attaque acide des carbonates:



Le volume de CO₂ formé est proportionnel à la quantité de carbonates.

2. Exécution

Appareils et ustensiles

- (A) Boîte de Petri.
- (B) Spatule et entonnoir.
- (C) Récipients de réaction contenant une éprouvette de verre.
- (D) Balance (précision 0.1 g).
- (E) Calcimètre de Scheibler, préparé pour la mesure et muni d'un tube cylindrique de verre gradué calibré à 20 °C. Une solution aqueuse de CuSO₄ (20 g/litre) peut être utilisée, elle est bien visible.

Réactifs

- (1) Eau déminéralisée (H₂O, conductibilité <5 μS/cm).
- (2) Acide chlorhydrique 1:1
Mélanger une part d'acide chlorhydrique pur (HCl 37 %, M = 36.46 g/Mol) dans une part de H₂O (1).

Mode opératoire

Évaluation approximative de la teneur en calcaire

La teneur en carbonates est tout d'abord estimée grossièrement. Verser une petite aliquote de terre préparée dans une boîte de Petri (A). Déposer quelques gouttes de HCl (2) et observer la réaction. Une effervescence indique la présence de carbonates (+), une absence de réaction indique que l'aliquote ne contient pas de carbonates (-).

Préparation du calcimètre de Scheibler

Au début d'une journée de mesure, effectuer une première analyse de mise en route du calcimètre en utilisant une terre contenant du calcaire, afin d'assurer la saturation de son interface gaz/liquide.

Mesure de la teneur du calcaire

Peser 0.4 g de terre fine sèche si l'échantillon a présenté une forte effervescence, 4.0 g dans les autres cas. Transférer dans le récipient de réaction (C). Régler ensuite à «zéro» le niveau du liquide dans le calcimètre de Scheibler (E). Remplir de 10 ml de HCl 1 : 1 (2) l'éprouvette de verre tirée du récipient de réaction (C) en évitant tout débordement (rincer l'éprouvette au besoin), puis la placer soigneusement dans le récipient de réaction (C) que l'on relie hermétiquement au calcimètre. Mettre le robinet à 3 voies du calcimètre dans la position qui ferme la connexion avec l'extérieur. Ceci exécuté, incliner le récipient de réaction et verser l'acide chlorhydrique (2) de l'éprouvette sur la prise de terre. La pression du CO₂ produit par la réaction déplace vers le bas le niveau de la solution aqueuse du calcimètre. Agiter à plusieurs reprises le récipient de réaction pour assurer une réaction complète.

Pendant cette phase ajuster régulièrement le niveau du liquide dans le calcimètre. La réaction est considérée comme complète dès qu'aucune modification de niveau n'est plus décelée après 5 minutes. Le temps total de réaction est d'environ 20 minutes.

Lorsque la réaction est terminée, relever sur le tube cylindrique gradué le volume de CO₂ formé (cm³), mettre le robinet à trois voies du calcimètre dans la position ouverte vers l'extérieur, ajuster à nouveau le niveau de la solution de CuSO₄ (E) à zéro, et rincer les récipients utilisés. L'appareil est aussi prêt pour le dosage suivant.

3. Calcul

Éléments pour le calcul

n = quantité de matière (mol) 1 mol = 100 g CaCO₃

p = pression 1 mol = 100 g CaCO₃

V = volume (cm³) volume de gaz CO₂ produit

T = température (K) T (K) = 273 + θ(°C)

E = pesée (g)

Soit selon la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}, \text{ où la constante des gaz parfaits } R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ resp. } R = 83144 \text{ hPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On obtient la masse de calcaire présent dans la prise à partir du volume de gaz CO₂ formé, en posant que la masse molaire du CaCO₃ est de 100.0 g:

$$\text{Calcaire (g)} = \frac{p \cdot V}{8314 \cdot T}$$

Rapporté à l'échantillon : Teneur (%) = Calcaire (g) / Pesée (g) * 100.

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{p \cdot V}{8314 \cdot T \cdot E} \cdot 100 \quad [p \text{ en hPa; } V \text{ en cm}^3; E \text{ en g}]$$

Aux conditions 980 hPa et 23⁰C, on obtient: % CaCO₃ = 0.400 · $\frac{V}{E}$

4. Résultats

% CaCO₃: une décimale

Les valeurs inférieures à 0.3 % sont considérées comme 0 %.

5. Remarques générales

Pression

Effectuer les calculs avec la pression barométrique effective et non avec la pression corrigée au niveau de la mer, comme il est fréquent en météorologie.

Estimation de l'erreur

Une pression plus élevée de 10 hPa augmente le facteur de conversion (0.400) de 1 % (0.004). Une température plus élevée de 3 °C abaisse le facteur de conversion (0.400) de 1 % (0.004).

Procédure simplifiée pour la routine

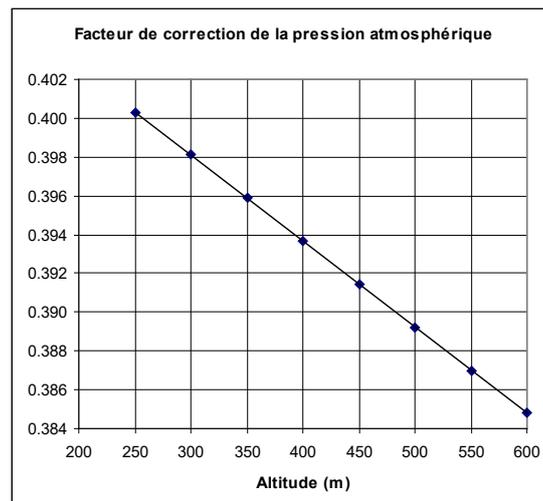
Compte tenu de la variation naturelle de la mesure, du comportement non-idéal des gaz et de l'hypothèse non vérifiée que la totalité du gaz CO_2 produit par la réaction avec le HCl ne provient que de la désagrégation du CaCO_3 , le recours au facteur de correction calculé dans le graphique ci-contre satisfait à l'exigence d'exactitude.

Préparation des appareils

Effectuer une première analyse de mise en route du calcimètre en utilisant une terre contenant du calcaire, afin d'assurer la saturation de son interface gaz/liquide.

Pesée

Si l'expérience dans l'appréciation du test d'effervescence fait défaut, procéder comme suit: Ne peser 0.4 g de terre que lorsque l'effervescence est très forte, et peser 1.0 g de terre lorsque l'effervescence est faible à moyenne.

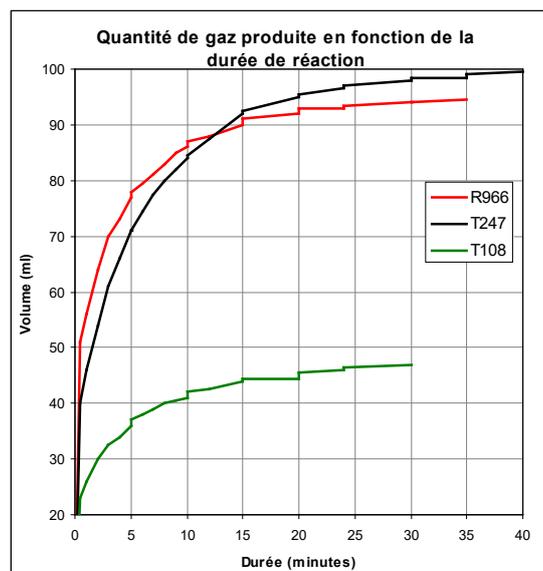


Source: MeteoSuisse, moyennes annuelles de

6. Validation

Durée de réaction

Le temps total de réaction de 15 échantillons analysés a été de 20 à 30 minutes. On présente sur la figure ci-contre les quantités de gaz produites par 3 échantillons distincts agités à intervalles de 5 minutes, en fonction de la durée de réaction. L'allure générale des courbes est restée la même en absence d'agitation ou avec une agitation réduite. La fréquence d'agitation n'influence donc pas de manière significative le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre. Chaque action d'agitation toutes les 5 minutes produit une augmentation de volume de CO_2 de 0.5 à 1.0 ml, jusqu'à l'obtention de l'équilibre et pratiquement sans relation avec le volume de gaz déjà dégagé. Ces incréments pratiquement insignifiants ne doivent pas être interprétés comme des critères de fin de réaction ; une telle interprétation donnerait des résultats trop bas.



Degré d'achèvement de la réaction en fonction de la durée¹

Minutes	5	10	15	20	25
Degré d'achèvement	77%	89%	94%	97%	99%
Ecart-type	9%	5%	4%	1%	1%

¹ Test effectué sur 15 échantillons, dont 4 avec 2 pesées distinctes

Domaine de travail et domaine de validité

Avec une pesée suffisamment précise, la totalité du domaine de 0 à 100% de calcaire est couverte.

Limite de détermination

En raison de la spécificité réduite – voir plus loin – des résultats de dosage inférieurs à 0.3% de calcaire sont considérés comme 0%.

Précision

Précision théorique: Le volume de gaz est lu avec une précision de 0.5 ml. Ce volume correspond à une teneur en calcaire de 0.2% pour une pesée de 4 g et de 2% pour une pesée de 0.4 g. Une pesée de 0.4 g d'un échantillon à teneur moyenne en calcaire entraîne une assez grande incertitude relative de mesure (par exemple 20% d'erreur relative pour une teneur de 10% de calcaire) ; pour cette raison nous recommandons une pesée de 1 g d'échantillon dans cette gamme de teneurs (une pesée de 4 g d'échantillons de ce type a pour effet un dégagement rapide de gaz et une surpression qui peut affecter l'étanchéité du système).

Précision: 10 dosages successifs dans des conditions identiques confirment que la précision atteignable dans la pratique reste proche de l'attente théorique:

Teneur en calcaire (%)	0.7	9.4 ¹		79
Pesée (g)	4	4	1	0.4
Ecart-type (% calcaire)	0.1	0.2	0.6	1.1
coefficient de variation	-	2%	6%	1%

¹ même échantillon et pesées différentes

Reproductibilité

La reproductibilité a été calculée d'une part sur 12 échantillons analysés 5 fois à des dates différentes et d'autre part sur les résultats des analyses interlaboratoires, où les moyennes des dosages répétés dans plusieurs laboratoires ont été utilisées.

Ecart-type moyen (faibles teneurs en calcaire), coefficient de variation resp (fortes teneurs en calcaire) dans le dosage du CaCO ₃							
Validation ART 2006				Analyses interlaboratoires 2003-2006			
Teneur en calcaire	Ecart-type (% calcaire)	CV	nombre d'échant.	Teneur en calcaire	Ecart-type (% calcaire)	CV	nombre d'échant.
0.3-10%	0.2 ±0.1		7	0.3-5%	0.3 ±0.1		20
>2%		4% ±2%	10	>1%		12% ±2%	19

Comme prévu, la dispersion des résultats est plus élevée entre les laboratoires que dans un même laboratoire. Ceci est en partie explicable par le fait que la précédente version de cette méthode préconisait une durée de réaction de 5 à 10 minutes seulement, avec le risque d'une interruption prématurée de la réaction.

Justesse / espèce analysée / interférences

La présente méthode est une méthode conventionnelle, qui mesure la capacité-tampon du sol envers les acides. L'expression « % CaCO₃ » est claire, mais en réalité incorrecte, car tous les carbonates du sol réagissent, en particulier le MgCO₃. La « justesse » de la méthode ne peut être testée dans les sols. Un échantillon ne contenant pas de calcaire peut donner lieu à un faible dégagement de gaz ; cela a été le cas avec l'échantillon P1866, certifié sans calcaire (13% humus, pH 4.7), qui a donné un résultat de 0.1%

La justesse de l'instrument peut être testée avec du calcaire pur. Dans le cadre de la présente validation, utilisant le facteur dans le graphique (voir chapitre remarques générales) le contenu de 100% ±1% a été obtenu ; en utilisant la pression barométrique et la température effectives, le résultat a passé à 99% ±1%.

Robustesse

Les dosages de calcaire à partir de pesées différentes donnent les mêmes résultats pour la précision et la reproductibilité attendues : sur 4 échantillons, les différences relatives entre résultats issus de pesées fortes et faibles ont été de l'ordre de ±4%.

7. Histoire

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1 (1995)	établissement de la méthode		
Version 1.1 (1996)			
Version 2.0 (1997)	Révision méthode		
Version 3.0 (2007)	Révision méthode	Changement du mode opératoire, du chapitre 3 (calcul) et addition du chapitre validation	
Version 3.1 (2020)	éditorial	Publication électronique avec nouveau layout	

Impressum

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