Détermination de 13 éléments par ICP-OES dans les extraits des engrais de recyclage

Version 2.2 (2020)

Code	RD-KW-ICP			**Secteurs d'utilisation possibles**
Secteur d'utilisation	**Conseil de fumure**	Grandes cultures et herbage		
		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	x
			Digestat solide	x
			Digestat liquide	
			Boue d'épuration	x
	Engrais de ferme		Fumier	
			Lisier	
	Engrais minéraux			
	Charbon végétal			
	Recherche			
Bases légales / Mise en application de prescriptions légales	Contrôle des engrais organiques de recyclage selon ORRChim (annexe 2.6)			
Critères de reconnaissance pour les laboratoires	Les limites de l'essai interalboratoire MARSEP (WEPAL) sont respectées. Agroscope publie annuellement une liste des laboratoires reconnus.			
Méthodes correspondantes	**Prélèvement de l'échantillon**	RD-PN, RD-KP-PN		
	Préparation de l'échantillon	RD-AO-PA		
	extraction	RD-KW-Ex		
	mesure	RD-KW-ICP		

Domaine de concentration / de mesure	Concentrations maximales permises selon ORRChim Cd: 0.1 mg/kg Cu: 10 mg/kg Ni: 3 mg/kg Pb: 12 mg/kg	
Résultat	Ca: g Ca / kg TS Engrais de recyclage: 1 Cd: mg Cd / kg TS Engrais de recyclage: 2 Cr: mg Cr / kg TS Engrais de recyclage: 1 Co: mg Co / kg TS Engrais de recyclage: 2 Cu: mg Cu / kg TS Engrais de recyclage: 1 K: g K / kg TS Engrais de recyclage: 2 Mg: g Mg / kg TS Engrais de recyclage: 2	Mo: mg Mo / kg TS Engrais de recyclage : 2 Ni: mg Ni / kg TS Engrais de recyclage: 1 P: g P / kg TS Engrais de recyclage: 1 Pb: mg Pb / kg TS Engrais de recyclage: 1 S: g S / kg TS Engrais de recyclage: 1 Zn: mg Zn / kg TS Engrais de recyclage: 1
Méthodes équivalentes		
Sécurité / environnement	Pas de précautions spéciales	

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Département fédéral de l'économie, de la formation et de la recherche DEFR
Agroscope

Agroscope une bonne alimentation, un environnement sain

Détermination de 13 éléments par ICP-OES dans les extraits des engrais de recyclage

1. Principe

Les teneurs en Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S et Zn des engrais de recyclage sont déterminées après une extraction à l'eau régale réalisée dans un four à micro-ondes (méthode de référence AD-KW-Ex). La mesure est effectuée par spectroscopie optique d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES).

2. Exécution

Appareils et ustensiles

(A) Spectromètre à émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES).

(B) Divers ballons jaugés. Tous les ballons destinés à la préparation des standards sont utilisés exclusivement pour cette tâche. Ainsi, un rinçage n'est normalement pas nécessaire. Si toutefois un rinçage s'impose, les récipients seront trempés durant une nuit dans une solution d'acide nitrique; une solution à 5% de HNO_3 est recommandée. Après rinçage à l'eau déionisée, les récipients sont prêts à l'emploi.

(C) Pipettes diverses avec des pointes exemptes de métaux lourds.

Réactifs

(1) Eau déionisée (H_2O, conductibilité ≤ 55 nS/cm)

(2) Acide nitrique concentré avec des teneurs en métaux spécifiées inférieures à 1 µg/kg (*M* = 63.01 g/mol)

(3) Acide chlorhydrique avec des teneurs en métaux spécifiées inférieures à 1 µg/kg (*M* = 36.5 g/mol)

(4) Solutions-mères avec teneurs certifiées pour la préparation des références de calibration et prêtes à l'emploi pour Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S et Zn. Si les solutions de calibration sont préparées à partir de solutions ne contenant qu'un seul élément, non seulement la teneur en l'élément principal doit être certifiée, mais aussi celle des impuretés.

Mode opératoire

Mesure des échantillons par ICP-OES (voir information dans la partie annexe).
La matrice des standards de calibration, des solutions blanches ainsi que de tous les standards de contrôle doit être adaptée à la solution d'extraction (tenir compte de la dilution!). Après l'extraction selon la méthode AD-KW-Ex, la matrice de la solution d'extraction contient 2.6% HNO_3 et 4.4% HCl.
Les plages de concentrations dans les extraits provenant des engrais de recyclage soumis à l'analyse sont rassemblées dans le tableau qui suit.

Elément	Concentration dans l'extrait (mg/L)		Elément	Concentration dans l'extrait (mg/L)
Ca	200 – 1000		Mo	0.02 – 0.08
Cd	0.002 – 0.03		Ni	0.15 – 0.4
Co	0.02 – 0.12		P	20 – 300
Cr	0.15 – 1.5		Pb	0.05 – 3
Cu	0.4 – 4.5		S	15 – 600
K	0.01 – 1.2		Zn	1 - 15
Mg	30 – 300			

Mettre l'appareil en route selon les prescriptions du fabricant. Le laisser se stabiliser, ensuite procéder à la mesure des standards de calibration, des standards de contrôle puis des échantillons.

3. Calculs

Les résultats en mg d'élément/ kg matière sèche sont calculés de la manière suivante:

a = Concentration de l'élément en question mesurée, exprimée en mg de l'élément / L
b = Pesée exacte de l'engrais de recyclage pour l'extraction, en g
c = Volume exact de l'acide ajouté pour l'extraction, en ml
d = Facteur de dilution pour la mesure
e = Teneur en matière sèche de l'échantillon (%, selon la méthode de référence D-TS)

mg d'élément / kg MS de l'engrais de recyclage = a [mg/L] • (c [ml] / b [g]) • d • 100 / e

4. Présentation des résultats

Elément	Unité	Nombre de décimales
Ca	g Ca / kg de MS d'engrais de recyclage	1
Cd	mg Cd / kg de MS d'engrais de recyclage	2
Cr	mg Cr / kg de MS d'engrais de recyclage	1
Co	mg Co / kg de MS d'engrais de recyclage	2
Cu	mg Cu / kg de MS d'engrais de recyclage	1
K	g K / kg de MS d'engrais de recyclage	2
Mg	g Mg / kg de MS d'engrais de recyclage	2
Mo	mg Mo / kg de MS d'engrais de recyclage	2
Ni	mg Ni / kg de MS d'engrais de recyclage	1
P	g P / kg de MS d'engrais de recyclage	1
Pb	mg Pb / kg de MS d'engrais de recyclage	1
S	g S / kg de MS d'engrais de recyclage	1
Zn	mg Zn / kg de MS d'engrais de recyclage	1

5. Remarques

- Dans le cas idéal, toutes les longueurs d'onde mesurées donnent la même valeur dans les limites de l'erreur de mesure. Si la longueur d'onde recommandée fournit d'autres résultats que ceux des autres longueurs d'ondes, on a probablement affaire avec une interférence ou une interaction entre éléments. Dans ce cas, c'est la responsabilité de l'analyste de décider de la procédure à suivre. Souvent, la comparaison des mesures avec celles que fournissent des dilutions plus fortes donne la clé du problème. Les interférences sont généralement mentionnées dans le programme de l'ICP-OES; elles peuvent être vérifiées facilement par l'ajout de l'élément recherché.
- Les solutions de calibration et les solutions de contrôle devraient être préparées à partir de solutions-mères provenant de différents fabricants. Ce n'est que par des productions totalement indépendantes les unes des autres que l'on peut garantir le contrôle des solutions de calibration. Une éventuelle dérive de l'ICP-OES peut être identifiée et compensée en remesurant des solutions de calibration ou de contrôle à des intervalles réguliers dans une série de mesure.

Information annexe: Spécificités des appareils et validation

Les mesures doivent être faites selon les caractéristiques des différents appareils ICP-OES. Des éléments de validations sont disponibles pour chaque appareil.

6. Appareil VISTA-Pro de Varian

Description de l'appareil

Le système d'introduction des échantillons est composé d'un nébuliseur de Meinhard, d'une chambre de nébulisation cyclonique et d'un plasma axial. L'optique est un polychromateur simultané à échelle et équipé d'un détecteur CCD.

Réglages pour la mesure

Les réglages suivants ont été utilisés pour toutes les longueurs d'onde.

Puissance (kW)	1.2
Débit gaz plasmagène (L Ar/min)	15.0
Débit gaz auxiliaire (L Ar/min)	1.5
Débit du nébuliseur (L /min)	0.8
Vitesse de rotation de la pompe (T/min)	11
Tube d'entrée des échantillons	Gris-gris
Tube de sortie des échantillons	Vert-vert
Temps de stabilisation (s)	10
Temps de mesure (s)	8
Nombres de répétitions	5
Type de courbe	Quadratique, forcée par la valeur de calibration zéro
Correction du bruit de fond	Somme des points (2 points par pic)

Longueurs d'ondes utilisées

Dans le tableau suivant, on a rassemblé les différentes longueurs d'onde mesurées. Il est recommandé de lire plusieurs lignes pour chaque élément afin de pouvoir identifier d'éventuelles interférences ou interactions entre éléments. Des longueurs d'onde sont proposées pour la mise en valeur des résultats. Elles ont été choisies pour leur plus faible probabilité d'interférences, leur sensibilité et leur précision.

Elément	Longueur d'onde conseillée (nm)	Longueurs d'onde possibles (nm)
Ca	318.127	315.885 370.602 616.217
Cd	228.802	214.439 226.502
Cr	267.716	205.560 206.158 313.205
Co	228.615	258.033
Cu	324.754	219.227 327.395
K	766.491	769.897
Mg	279.078	279.800 293.651
Mo	202.032	203.846 204.598
Ni	231.604	216.555 227.021
P	213.618	177.434 178.222

Elément	Longueur d'onde conseillée (nm)	Longueurs d'onde possibles (nm)
		214.914
Pb	220.353	182.143
Zn	206.200	202.548 213.857 334.502

Solutions de calibration utilisées

Les solutions de calibration ont été préparées à partir de solutions mono-élémentaires. Les concentrations sont indiquées dans le tableau ci-après:

Elément	Standard 1 (mg/L)	Standard 2 (mg/L)	Standard 3 (mg/L)	Standard 4 (mg/L)
Ca	11.25	22.5	45	90
Cd	0.03125	0.0625	0.125	0.25
Cr	0.03125	0.0625	0.125	0.25
Co	0.01875	0.0375	0.075	0.15
Cu	0.0125	0.025	0.05	0.1
K	1.5625	3.125	6.25	12.5
Mg	2.5	5	10	20
Mo	0.01875	0.0375	0.075	0.15
Ni	0.03125	0.0625	0.125	0.25
P	1.25	2.5	5	10
Pb	0.08125	0.1625	0.325	0.65
Zn	0.03125	0.0625	0.125	0.25

Exécution des mesures

Le plasma est équilibré durant au moins 20 minutes. Avant toute mesure, la torche est ajustée et la longueur d'onde est calibrée. Ce sont les garants d'une précision de mesure élevée.
L'ICP-OES est calibré avec la solution blanche et les solutions de calibration. Ensuite, on procède à la mesure des solutions de contrôle. Si la reproductivité des résultats de ces solutions atteint (100±5) %, on peut commencer à mesurer les échantillons.
Les extraits des échantillons sont dilués avec de l'eau déionisée (1) dans un rapport 1:10. Ainsi, le rapport signal / bruit de fond est amélioré. Le bruit de fond dépend de la concentration des acides utilisés; pour cette raison, il est important d'adapter la matrice en conséquence.
La concentration des solutions à mesurer doit se trouver dans les limites de la calibration. Si tel n'est pas le cas, il faut procéder à une dilution supplémentaire avec la solution blanche.

7. Validation pour Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb et Zn avec Vista Pro ICP-OES de Varian

La validation a été réalisée avec des échantillons d'engrais de recyclage dans le cadre de l'essai inter-laboratoires MARSEP de WEPAL (https://www.wepal.nl/en/wepal.htm). Elle est basée sur des mesures qui ont été faites dans une période de 10 mois; elle est le reflet de l'état actuel de la validation portant sur un nombre limité d'échantillons.

Background Equivalent Concentration (BEC), limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ)

Les limites de détection et de quantification ont été calculées pour chaque série de mesures par la méthode du blanc selon DIN 32645. La LD est définie par le triple de la déviation standard de 3 blancs distribués dans toute la série, la LQ est définie par le sextuple de cette déviation standard. La conversion

en mg/kg MS se fait comme décrit plus haut (pesée: 0.25 g, volume: 50 ml et teneur en matière sèche : 100%). Les valeurs moyennes avec leurs écarts-types (ET) ainsi que les médianes avec leurs médianes des écarts-types en valeur absolue (MET) figurent dans le tableau suivant. Ces paramètres ont été calculés à partir des LD et LQ provenant d'environ 20 séries de mesures. Leur nombre exact est indiqué dans le tableau.
La BEC a été déterminée séparément pour chaque série de mesures. Les valeurs moyennes et les médianes avec les ET et MET correspondants sont données dans le tableau suivant; elles proviennent d'environ 20 séries de mesures.

Elément		LD (mg/kg MS)	LQ (mg/kg MS)	BEC (mg/kg MS)	n
Ca	Moyenne ± Ecart-Type	8.41 ± 5.61	16.82 ± 11.22	73.53 ± 18.09	18
	Médiane ± MET	7.74 ± 2.38	15.48 ± 4.76	66.58 ± 6.30	
Cd	Moyenne ± Ecart-Type	0.53 ±0.17	1.06 ±0.34	0.71 ± 0.18	18
	Médiane ± MET	0.56 ± 0.13	1.12 ± .027	0.65 ± 0.10	
Cr	Moyenne ± Ecart-Type	0.39 ± 0.21	0.74 ± 0.38	0.86 ± 0.52	18
	Médiane ± MET	0.35 ± 0.1	0.62 ± 0.17	0.66 ± 0.16	
Co	Moyenne ± Ecart-Type	0.76 ±0.49	1.53 ± 0.98	2.35 ± 0.24	18
	Médiane ± MET	0.59 ± 0.27	1.18 ± 0.53	2.38 ± 0.17	
Cu	Moyenne ± Ecart-Type	0.76 ± 0.35	1.52 ± 0.71	7.6 ± 0.41	17
	Médiane ± MET	0.7 ± 0.16	1.39 ± 0.71	7.51 ± 0.17	
K	Moyenne ± Ecart-Type	0.74 ± 0.3	1.48 ± 0.61	1.15 ± 0.62	17
	Médiane ± MET	0.63 ± 0.14	1.26 ± 0.29	1.23 ± 0.46	
Mg	Moyenne ± Ecart-Type	5.95 ± 2.85	11.62 ± 5.81	6.80 ± 1.26	18
	Médiane ± MET	5.33 ± 2.85	10.53 ± 3.85	7.07 ± 0.60	
Mo	Moyenne ± Ecart-Type	0.86 ± 0.32	1.72 ± 0.65	1.1 ± 0.44	18
	Médiane ± MET	0.9 ± 0.21	1.8 ± 0.42	0.98 ± 0.34	
Ni	Moyenne ± Ecart-Type	1.52 ± 0.47	3.04 ± 0.94	2.14 ± 0.58	16
	Médiane ± MET	1.52 ± 0.2	3.04 ± 0.39	2.22 ± 0.42	
P	Moyenne ± Ecart-Type	8.82 ± 3.49	17.64 ± 6.98	9.83 ± 3.92	20
	Médiane ± MET	8.87 ± 2.64	17.75 ± 5.28	9.27 ± 2.51	
Pb	Moyenne ± Ecart-Type	4.54 ± 1.45	9.08 ± 2.91	3.83 ± 1.07	17
	Médiane ± MET	4.94 ± 1.19	9.87 ± 2.39	4.1 ± 0.86	
Zn	Moyenne ± Ecart-Type	2.15 ± 0.84	4.31 ± 1.68	3.03 ± 1.14	17
	Médiane ± MET	2.07 ± 0.70	4.14 ± 1.40	2.92 ± 0.42	

Précision des mesures

La précision des mesures est définie sur la base de l'écart-type relatif des résultats de 3 mesures d'une même solution effectuées dans une même série. Pour le calcul de la précision de la mesure de l'ICP-OES, le calcul a été fait avec des standards qui ont une matrice comparable à celle des échantillons à analyser. La médiane et la MET (si n > 3),ainsi que la valeur moyenne et l'écart-type (ET) pour chacun des trois tiers du domaine de calibration, sont donnés dans le tableau suivant. Le nombre de séries de mesures est également indiqué.

Elément		Tiers inférieur	n	Tiers médian	n	Tiers supérieur	n
Ca	Moyenne ± ET	(1.01 ± 0.33)%	5	-	0	(2.06 ± 3.57)%	10
	Médiane ± MET	(1.10 ± 0.3)%		-		(1.06 ± 0.36)%	
Cd	Moyenne ± ET	(0.34 ± 0.33)%	3	(0.52 ± 0.27)%	3	(1.10 ± 1.5)%	10
	Médiane ± MET	-		-		(0.79 ± 0.48)%	
Cr	Moyenne ± ET	-	0	(0.51 ± 0.4)%	5	(0.73 ± 0.53)%	10
	Médiane ± MET	-		(0.47 ± 0.18)%		(0.54 ± 0.22)%	
Co	Moyenne ± ET	-	0	-	0	(0.88 ± 0.65)%	4
	Médiane ± MET	-		-		(0.83 ± 0.49)%	
Cu	Moyenne ± ET	(0.45 ± 0.5)%	5	(0.26 ± 0.07)%	4	(0.43 ± 0.53)%	6
	Médiane ± MET	(0.2 ± 0.1)%		(0.27 ±.005)%		(.025 ± 0.08)%	
K	Moyenne ± ET		16	-	0	-	5
	Médiane ± MET	(0.53 ± 0.21)%		-		(0.33 ± 0.21)%	
Mg	Moyenne ± ET	(1.10 ± 0.75)%	12	-	0	(0.86 ± 0.37)%	
	Médiane ± MET	(0.96 ± 0.45)%		-		(0.92 ± 0.28)%	
Mo	Moyenne ± ET	-	0	-	0	(0.65 ± 0.49)%	3
	Médiane ± MET	-		-		-	
Ni	Moyenne ± ET	(0.45 ± 0.2)%	6	-	0	(0.71 ± 0.4)%	9

Elément		Tiers inférieur	n	Tiers médian	n	Tiers supérieur	n
	Médiane ± MET	(0.48 ± 0.15)%		-		(0.69 ± 0.41)%	
P	Moyenne ± ET	(0.64 ± 0.41)%	9	(0.73 ± 0.14)%	3	(0.73 ± .015)%	4
	Médiane ± MET	(0.56 ± 0.24)%		-		(0.87 ± 0.42)%	
Pb	Moyenne ± ET	(0.82 ± 0.56)%	7	(0.62 ± 0.53)%	3	(0.82 ± 0.56)%	6
	Médiane ± MET	(0.89 ± 0.32)%		-		(0.89 ± 0.32)%	
Zn	Moyenne ± ET	-	0	-	0	(0.91 ± 0.56)%	7
	Médiane ± MET	-		-		(1.01 ± 0.39)%	

Reproductibilité des mesures

La reproductibilité des mesures pour les analyses internes du laboratoire, sans tenir compte de l'extraction, est définie par l'écart-type relatif entre répétitions indépendantes. Plus précisément, l'analyse d'un même extrait est répétée en différents jours avec des standards frais du jour.

Elément		Tiers inférieur	n	Tiers moyen	n	Tiers supérieur	n
Ca	Moyenne ± ET	(8.06 ± 6.75)%	10	-	0	(2.96)%	2
	Médiane ± MET	(4.2 ± 0.55)%		-		-	
Cd	Moyenne ± ET	(7.92 ± 4.5)%	4	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(8.74 ± 2.74)%		-		-	
Cr	Moyenne ± ET	(6.42 ± 5.31)%	10	(2.31)%	2	-	0
	Médiane ± MET	(3.69 ± 2.43)%		-		-	
Co	Moyenne ± ET	(5.52 ± 4.4)%	5	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(3.85 ± 2.66)%		-		-	
Cu	Moyenne ± ET	(2.53 ± 0.76)%	9	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(2.3 ± 0.45)%		-		-	
K	Moyenne ± ET	(2.49 ± 1.32)%	15	(2.32 ± 1.8)%	3	(3.27)%	2
	Médiane ± MET	(3.15 ± 1.07)%		-		-	
Mg	Moyenne ± ET	(9.25 ± 10)%	22	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(6.31 ± 2.2)%		-		-	
Mo	Moyenne ± ET	(4.12 ± 2.2)%	7	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(4.5. ± 1.5)%		-		-	
Ni	Moyenne ± ET	(4.21 ± 0.99)%	6	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(4.42 ± 0.72)%		-		-	
P	Moyenne ± ET	(2.72 ± 2.01)%	7	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(1.93 ± 0.57)%		-		-	
Pb	Moyenne ± ET	(2.46 ± 2.95)% (	13	-	0	-	0
	Moyenne ± ET	(1.3 ± 1.27)%		-		-	
Zn	Moyenne ± ET	(3.34 ± 1.36)%	9	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(2.83 ± 0.59)%		-		-	

Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité pour toute l'analyse dans le cadre du laboratoire, extraction incluse, est définie par l'écart-type relatif entre répétitions indépendantes. L'échantillon est soumis à une nouvelle extraction pour chaque mesure qui est refaite à des jours différents avec des standards frais du jour.

Elément		Tiers inférieur	n	Tiers moyen	n	Tiers supérieur	n
Ca	Moyenne ± ET	(15.04 ± 6.53)%	10	(6.5)%	2	-	0
	Médiane ± MET	(14.29 ± 2.47)%		-		-	
Cd	Moyenne ± ET	(11.62 ± 7.85)%	3	-	0	-	0
	Médiane ± MET	-		-		-	
Cr	Moyenne ± ET	(24.8 ± 19.78)%	9	(5.65)%	2	-	0
	Médiane ± MET	(17.57 ± 5.31)%		-		-	
Co	Moyenne ± ET	(11.66 ± 5.01)%	4	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(13.3 ± 1.51)%		-		-	
Cu	Moyenne ± ET	(8.53 ± 6.33)%	6	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(7.41 ± 4.35)%		-		-	
K	Moyenne ± ET	(14.26 ± 10.07)%	4		2	-	0
	Médiane ± MET	(15.52 ± 6.93)%		(2.7)%		-	
Mg	Moyenne ± ET	(36.27 ± 13.6)%	12	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(38.03 ± 5.8)%		-		-	
Mo	Moyenne ± ET	(12.3 ± 5.6)%	7	-	0	-	0

Elément		Tiers inférieur	n	Tiers moyen	n	Tiers supérieur	n
	Médiane ± MET	(14.33 ± 4.95)%		-		-	
Ni	Moyenne ± ET	(10.44 ± 6.44)%	4	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(11.93 ± 3.39)%		-		-	
P	Moyenne ± ET	(11.25 ± 5.05)%	4	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(12.29 ± 2.44)%		-		-	
Pb	Moyenne ± ET	(12.35 ± 3.05)%	4	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(12.55 ± 1.80)%		-		-	
Zn	Moyenne ± ET	(14.87 ± 8.86)%	6	-	0	-	0
	Médiane ± MET	(12.29 ± 2.44)%		-		-	

La reproductibilité des mesures, sans prendre l'extraction en compte, est de loin meilleure que celle dans laquelle l'extraction est prise en compte. Ceci peut être lié aux influences de l'extraction et de l'échantillon lui-même. Il est difficile de séparer ces deux influences, quoique celle du matériel MARSEP, spécialement homogénéisé, soit moins importante que celle d'un échantillon d'engrais ordinaire. Les valeurs obtenues sont à mettre en rapport avec les différences auxquelles on peut s'attendre lors de la prise de l'échantillon.

Justesse

La comparaison absolue des résultats obtenus dans le cadre de l'essai inter-laboratoire MARSEP montre que cette méthode convient pour le dosage des éléments mentionnés dans des échantillons d'engrais de recyclage. Les résultats obtenus, indépendamment de la concentration, se situent dans les limites de tolérance de l'essai inter-laboratoires, sauf pour Ca et Cd. Ceci veut dire que la fluctuation des résultats ne dépasse pas deux écart-types autour de la moyenne. Dans le tableau suivant, on trouve la moyenne et la médiane se rapportant à la reproductibilité d'une trentaine résultats de mesures; leur nombre exact est indiqué. La reproductibilité est définie par le rapport entre la valeur mesurée et la valeur de référence de l'essai inter-laboratoires.

Elément		Reproductibilité	n
Ca	Moyenne ± ET	(118.33 ± 17.7)%	27
	Médiane ± MET	(119 ± 5.68)%	
Cd	Moyenne ± ET	(86.0 ± 18.36)%	27
	Médiane ± MET	(89.5 ± 7.56)%	
Cr	Moyenne ± ET	(99.14 ± 7.15)%	49
	Médiane ± MET	(98.7 ± 4.91)%	
Co	Moyenne ± ET	(108.51 ± 11.09)%	46
	Médiane ± MET	(107.89 ± 7.33)%	
Cu	Moyenne ± ET	(100.76 ± 7.1)%	29
	Médiane ± MET	(102.07 ± 5.32)%	
K	Moyenne ± ET	(104.2 ± 13.7)%	62
	Médiane ± MET	(103.5 ± 4.8)%	
Mg	Moyenne ± ET		
	Médiane ± MET		
Mo	Moyenne ± ET	(96.31 ± 12.04)%	62
	Médiane ± MET	(94.58 ± 4.16)%	
Ni	Moyenne ± ET	(106.34 ± 13.13)%	29
	Médiane ± MET	(107.98 ± 5.05)%	
P	Moyenne ± ET	(109.57 ± 7.35)%	52
	Médiane ± MET	(108.93 ± 6.03)%	
Pb	Moyenne ± ET	(109.36 ± 11.61)%	69
	Médiane ± MET	(110.83 ± 4.95)%	
Zn	Moyenne ± ET	(106.33 ± 5.49)%	62
	Médiane ± MET	(106.67 ± 4.27)%	

8. Appareil Arcos SOP de Spectro

Description de l'appareil

Le spectromètre d'émission atomique est équipé d'un passeur automatique (ASX-520 de Cetac). Le système d'introduction des échantillons consiste en un nébuliseur Crossflow avec une chambre de nébulisation Scott et un plasma radial. Le polychromateur, monté selon Paschen-Runge, possède 29 chips CCD à une ligne comme détecteurs qui couvrent une plage de longueurs d'onde allant de 160 à 770 nm.
Les solutions d'extraction peuvent être mesurées sans dilution préalable.

Réglages pour la mesure

Puissance (kW)	1.4
Débit gaz plasmagène (L Ar/min)	13.0
Débit gaz auxiliaire (L Ar/min)	0.8
Débit du nébuliseur (L /min)	0.73
Vitesse de rotation de la pompe (T/min)	30
Tube d'entrée des échantillons	Orange-orange (2 ml/min)
Tube de sortie des échantillons	Bleu-vert (7.78 ml/min)
Temps de stabilisation (s)	10
Temps de mesure (s)	9
Nombres de répétitions	3

Les données pour le calcul des fonctions de référence et des résultats obtenus, telles qu'elles sont décrites dans la méthode de mesure, sont résumées dans le tableau suivant.
Dans la colonne "pondération" figure le facteur de pondération pour la valeur blanche. Une forte pondération (> 300) signifie que la courbe de calibration est forcée par le point zéro. Il s'ensuit une meilleure courbe de référence, en particulier pour les valeurs basses. Dans la colonne "paramètres", on trouve l'ordonnée à l'origine A0 et la pente A1 qui caractérisent la courbe de calibration de référence. L'écart-type indique la différence entre valeur calculée et valeur nominale. Un bon coefficient de corrélation, aussi proche que possible de 1, correspond à un faible écart-type. Les "limites de mesure" indiquent la plage des concentrations correspondant à cette ligne.

Ligne	Limites de mesure (mg/L)	Pondération	Paramètres courbe calibration	Corrélation	Ecart-type (mg/L)	Limite de détection (mg/L)	BEC (mg/L)
S 180.731	0.00386 - 600	400	A0: -0.0829 A1: 190.41	0.99995	1.57	0.00386	0.298

Dans le tableau suivant, on trouve la liste des paramètres définissant chaque ligne. L'"Offset" indique le décalage du maximum en nm. Le segment de ligne correspond à la zone d'intégration; le pic maximum se trouve au milieu de cette zone. La "région" indique les limites gauche et droite de la base du pic. Les longueurs d'onde pour la délimitation de cette base figurent dans les colonnes "gauche" et "droite". La "fonction" correspond à la relation mathématique qui définit la base. Les longueurs d'onde servant à définir la base sont à saisir manuellement. Si nécessaire, la base peut être redéfinie pour chaque échantillon et l'intensité est recalculée. La mise en valeur se fonde sur la hauteur des pics.

Ligne	Offset	Segment de ligne	Région	Gauche	Droite	Fonction
S 180.731	0.002	180.581 – 180.881	180.732 – 180.734	180.631 – 180.645	180.822 – 180.853	Polynôme de degré 0

Longueurs d'onde utilisées

Pour la mise en valeur, on recourt aux longueurs d'onde indiquées plus bas. La troisième colonne indique si les transitions sont dues à un ion (II) ou à un atome (I). La dernière colonne indique quelle ligne de Y sert de référence. Pour toute mesure, on saisit le spectre complet.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Transition	Standard interne
Ar	404.442	I	-
S	180.731	I	Y 362.094
Y	362.094	II	Standard interne

Solutions de calibration utilisées

Les solutions de calibration sont préparées à partir d'une solution multi-éléments: solution-mère de Bernd-Kraft (n° de commande 02115.2000); standard multi-éléments; 25 éléments sous forme de chlorure dans de l'acide chlorhydrique 1:1 dans les concentrations suivantes Sc: 5 mg/L; Ag: 10 mg/L; Pb, Ni, Mn, Fe: 30 mg/L; Cd, Cu, Bi: 50 mg/L; Hg: 50.1 mg/L; Tl: 60 mg/L; Zn, Cr, Te, Sb, As: 100 mg/L; Ca, Na, K, Mg, Se, P, Al: 200 mg/L; In: 300 mg/L; S: 500 mg/L.
Les concentrations en mg/L pour les solutions de calibration, de standardisation ainsi que de contrôle de qualité ICV (standard pour vérification initiale de la calibration) et CCV (standard pour contrôle continu de la calibration) pour tous les éléments figurent dans le tableau ci-dessous. A 100 mL de solution standard, on ajoute 6 mL d'HCl (3). Dans la deuxième colonne figure le facteur de dilution de la solution-mère de Bernd-Kraft, mentionnée ci-dessus, pour atteindre la concentration nécessaire de la solution standard concernée (troisième colonne).

Standard	Dilution de la solution-mère de Bernd Kraft	Concentration solution standard (mg/L)
Blanc	-	0
Standard 1	5000x	0.1
Standard 2	1000x	0.5
Standard 3	500x	1
Standard 4	200x	2.5
Standard 5	100x	5
Standard 6	50x	10
Standard 7	10x	50
Standard 8	5x	100
Standard 9	2x	250
Standard 16	***Non dilué***	***500***

La courbe de calibration fait partie intégrante de la méthode. Avant chaque série de mesures, on ne procède qu'à une seule standardisation à l'aide du blanc et du standard 16 (signalé en gras et en italique dans le tableau). A partir de la différence de standardisation entre la fonction de référence définie par la méthode et la standardisation actuelle, on calcule un coefficient qui permet d'adapter la fonction de référence aux conditions du moment.
Le logiciel de l'appareil calcule automatiquement des intensités standardisées et corrigées sur la base de ces facteurs. Elles sont ensuite converties en termes de concentrations à l'aide des données de la courbe de référence.

Exécution des mesures

La solution standard interne est introduite ensemble avec la solution de l'échantillon à mesurer au moyen d'une pièce en Y. La concentration de la solution standard interne est de 200 mg/L.
Le plasma devrait être sous tension au moins 20 minutes avant de commencer les mesures. Après la phase de chauffe du plasma, on procède à la standardisation. Ensuite, on passe les échantillons pour le contrôle de qualité ICB (vérification de la calibration initiale du blanc) et ICV (standard de contrôle), ainsi que les solutions de contrôle. Si tout s'enchaîne correctement, on peut commencer les mesures sur les échantillons. Tous les 20 à 25 échantillons, il y a lieu de passer les solutions CCB et CCV afin de

déceler une éventuelle dérive. A la fin des mesures, on repasse encore une fois CCB et CCV ainsi que la solution de contrôle.
Le nombre maximum d'échantillon par passage est de 240.

9. Validation pour S avec Arcos SOP de Spectro

Cette validation a été effectuée avec les échantillons de l'essai inter-laboratoires MARSEP. On a mesuré 30 échantillons des années 2007/2008 et 2010. Ils concernaient différentes substances (engrais organiques, compost, boues d'épuration) provenant de différents pays.

Background Equivalent Concentration (BEC), limite de détection (LD) et limites de quantification (LQ).

LD et LQ sont déterminées en utilisant la méthode de l'échantillon blanc (évaluation rapide) selon DIN 32645. Pour le calcul de la LD, on prend en compte 3 écarts-types et pour les LQ 6 écarts-types. La conversion en mg/kg de MS se fait comme décrit plus haut (pesée: 0.25 g, volume 50 ml et matière sèche: 100%)

LD (mg/kg)	0.8
LQ (mg/kg)	1.5
BEC (mg/kg)	59.6

Reproductibilité de la méthode

Les mêmes extraits d'échantillons sont mesurés à différents jours. La reproductibilité atteint 13±2 %.

Justesse

La reproductibilité (concentration mesurée en pourcent de la moyenne MARSEP) atteint (111.1±8.21) %. Les résultats sont systématiquement trop élevés, toutefois encore tout juste dans la marge des 2 écarts-types.
Les échantillons ont été dilués 5 fois avec de l'eau. Le rapport non dilué/dilué atteint (101.2 ± 3.9) %. Ceci indique que l'influence de l'eau régale est bien moins grande, comme pour l'appareil Vista Pro de Varian, ce qui est probablement lié à un plasma plus stable.

Robustesse

Les échantillons ont été mesurés sans avoir été dilués. Dans le graphique qui suit, qu'il n'y a pas de différences au niveau du bruit de fond, que l'échantillon ait été mesuré non dilué, dilué ou encore dans de l'acide chlorhydrique pur (standard 6 dans le graphique).

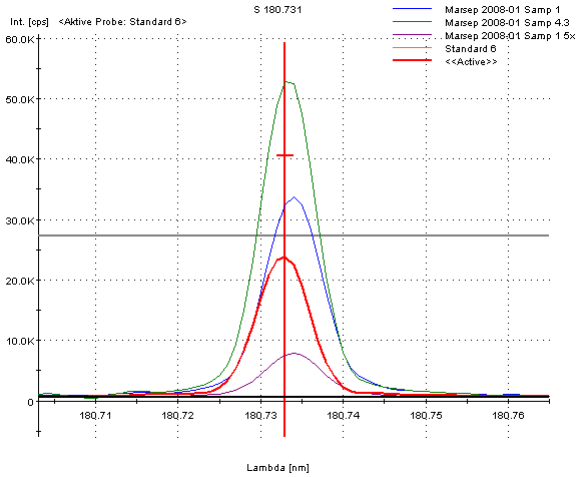

***Figure 1: Représentation de spectres d'émission typiques tels qu'ils apparaissent avec* les échantillons de l'essai inter-laboratoires ainsi qu'avec un standard moyen. Aucune augmentation du bruit de fond n'est constatée avec l'eau régale. Le léger décalage du pic provient de l'algorithme de l'ICalisation.**

10. Bibliographie

DIN 32645: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriff, Verfahren, Auswertung. Deutsche Norm, Mai 1994. Erhältlich bei der Schweiz. Normen-Vereinigung (SNV), Bürglistrasse 29, 8400 Winterthur, Tel: 052 224 54 54, info@snv.ch, http://www.snv.ch.

11. Histoire

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1.0 (2003)	Établissement méthode		
Version 1.1 (2005)			
Version 2.0 (2008)	Changement statut méthode	Méthode de référence	Méthode de recherche
Version 2.1 (2015)	Changements rédactionelles et complément des mesures de validation		
Version 2.2 (2020)	Publication électronique avec layout différent Changement code Changement titre	 RD-KW-ICP Détermination de 13 éléments par ICP-OES dans les extraits des engrais de recyclage	 AD-KW-ICP Détermination des teneurs en Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S et Zn par ICP-OES dans les extraits à l'eau régale des engrais de recyclage
Version 2.3 (2024)	Révision	En cours	

Impressum

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