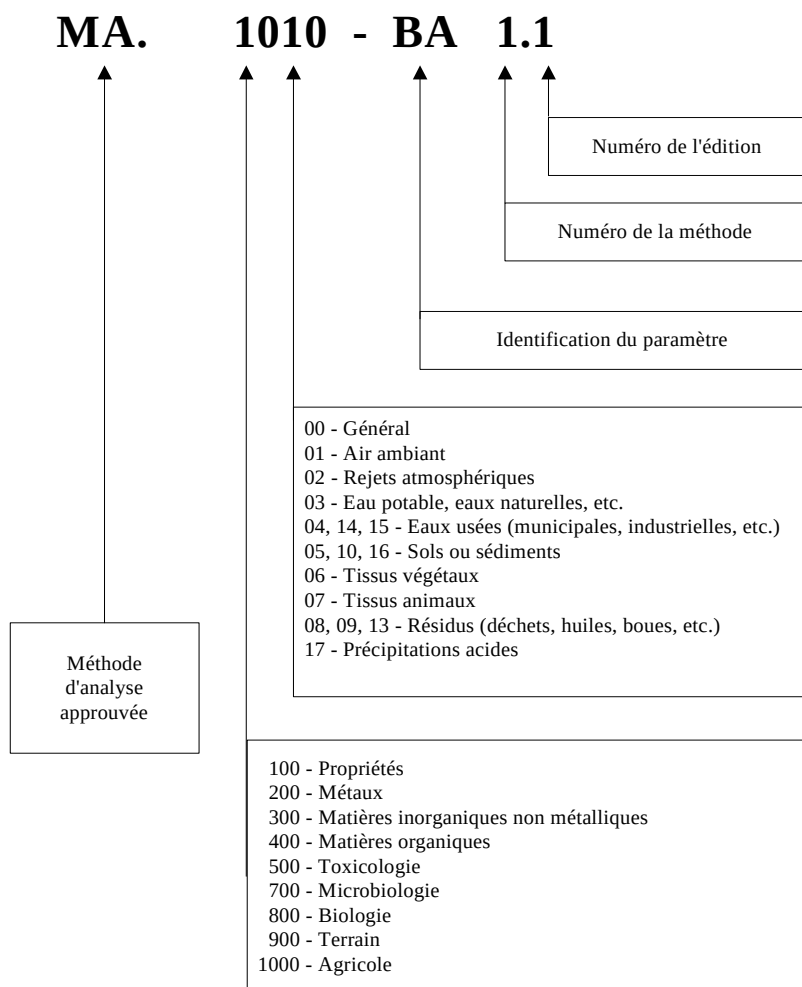


MA. 1010 – Mét. ass. 1.0
Édition : 2003-03-27

Méthode d'analyse

Détermination des métaux extractibles dans les sols agricoles :
méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon ou
par spectrométrie d'absorption atomique après extraction avec
la méthode Mehlich III

Exemple de numérotation :



Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC et MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE, DES PÊCHERIES ET DE L'ALIMENTATION DU QUÉBEC, Détermination des métaux extractibles dans les sols agricoles : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon ou par spectrométrie d'absorption atomique après extraction avec la méthode Mehlich III, MA. 1010 – Mét. ass. 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 12 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	6
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation de l'échantillon	9
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

Le sol est un support extrêmement complexe où se déroule simultanément une grande variété d'interactions physiques, chimiques et biologiques. Ces interactions à l'interface sol-racine sont très complexes et peu connues, mais c'est à ce niveau que les minéraux et les oligo-éléments sont assimilables par les plantes.

Les minéraux et les oligo-éléments sont les éléments essentiels à la croissance des plantes. Il est complexe d'effectuer des analyses de sol pour préciser les besoins d'engrais, car on essaie d'évaluer la quantité de nutriments assimilables dans un sol spécifique pour une grande variété d'espèces culturales pendant la saison de croissance.

Le Québec a adopté l'extractif Mehlich III, qui permet d'extraire plusieurs éléments simultanément. L'analyse à l'extractif Mehlich III, lorsqu'elle est combinée à un spectromètre au plasma (ICP), permet de gagner du temps, puisqu'il est possible d'analyser plusieurs éléments simultanément.

Cette méthode est utilisée pour la détermination du phosphore, du potassium, du calcium, du magnésium, de l'aluminium, du manganèse, du cuivre, du zinc et du bore. Elle peut aussi servir pour la détermination du fer, molybdène, plomb, nickel, cobalt et sodium.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des métaux extractibles (phosphore, potassium, calcium, magnésium, aluminium, manganèse, cuivre, zinc et bore) dans les échantillons de sols agricoles. Le domaine d'étalonnage pour chacun des métaux varie selon l'élément analysé et l'appareil utilisé et doit être déterminé dans chaque laboratoire.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les minéraux et les oligo-éléments sont extraits du sol à l'aide de la solution Mehlich III. L'extractif Mehlich est ensuite utilisé pour le dosage du phosphore, du potassium, du calcium, du magnésium, de l'aluminium, du manganèse, du cuivre, du zinc et du bore, à l'aide d'un spectromètre d'émission au plasma ou un spectromètre d'absorption atomique. Le phosphore est analysé par spectromètre d'émission au plasma ou par colorimétrie (méthode MA. 1000 – PC 1.0).

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Les interférences les plus fréquentes sont les interférences de type spectrales. Ces interférences peuvent être corrigées à l'aide d'une correction appropriée du bruit de fond (BCG) et d'une correction inter-élément (IEC).

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection estimée pour chacun des métaux doit être déterminée par le laboratoire qui effectue l'analyse.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification estimée pour chacun des métaux doit être déterminée par le laboratoire qui effectue l'analyse.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité pour chacun des métaux doit être déterminée dans chacun des laboratoires.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) par un dosage par spectrométrie d'émission au plasma figure dans le tableau qui suit.

Éléments	Répétabilité (kg/ha)	Concentration (kg/ha)
Ca	± 256	4836
P	± 5	205
Mg	± 18	328
K	± 14	266

3.6. JUSTESSE

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Aucune donnée statistique n'est disponible.

4. CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

Prélever les échantillons dans des contenants en plastique ou dans des boîtes de carton ciré exempts de contamination.

Aucun agent de conservation n'est requis et les échantillons peuvent être conservés à la température ambiante. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

5.1. Spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon muni d'un échantillonneur automatique

5.2. Spectrophotomètre d'absorption atomique

5.3. Agitateur rotatif

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

Réactifs pour l'extraction

6.1. Acide acétique glacial, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (CAS n° 64-19-7)

6.2. Acide nitrique, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)

6.3. Fluorure d'ammonium, NH_4F (CAS n° 12125-01-8)

6.4. Nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 (CAS n° 6484-52-2)

6.5. Acide éthylène diamine tétraacétate, EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (P. M. 292,24) (CAS n° 60-00-4)

6.6. Phosphate de potassium monobasique, KH_2PO_4 (CAS n° 7778-77-0)

6.7. Chlorure de césium, CsCl (CAS n° 7647-17-8)

6.8. Chlorure de lanthane, LaCl_3 (CAS n° 10025-84-0)

6.9. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)

6.10. Solution mère Mehlich III

Dans une fiole jaugée de 200 ml, dissoudre 11,11 g de fluorure d'ammonium (cf. 6.3) dans environ 100 ml d'eau. Ajouter 5,85 g d'EDTA (cf. 6.5), le dissoudre et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.11. Solution extractive Mehlich III

Dans une fiole de 1 000 ml, dissoudre 20,01 g de nitrate d'ammonium (cf. 6.4), 10 ml de la solution mère Mehlich III (cf. 6.10), 11,5 ml d'acide acétique glacial (cf. 6.1) et 0,8 ml d'acide nitrique (cf. 6.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Note – Conserver cette solution dans un contenant de plastique.

Solutions étalons

Note – Les solutions étalons commerciales sont de 1 000 mg/l ou 10 000 mg/l et de qualité spectrophotométrique. Il n'est pas nécessaire d'utiliser toutes ces solutions. Elles sont toutes indiquées parce que les solutions servent également à doser d'autres types d'échantillons.

6.12. Solution étalon d'aluminium

6.13. Solution étalon de bore

6.14. Solution étalon de calcium

6.15. Solution étalon de cuivre

6.16. Solution étalon de magnésium

6.17. Solution étalon de manganèse

6.18. Solution étalon de potassium

6.19. Solution étalon de zinc

6.20. Solution mère 1, de Al, B, Cu, Ca, K, Mg, Mn, et Zn 50 mg/l

Préparer la solution de façon à obtenir une concentration finale de 50 mg/l en Al, B, Cu, Ca, K, Mg, Mn, et Zn dans la solution extractive Mehlich III.

Note – Il est recommandé d'utiliser des fioles jaugées en polypropylène.

Réactifs pour l'instrument (plasma)

6.21. Solution de calibration

Préparer la solution de calibration de l'instrument de façon à obtenir une concentration finale d'environ 100 µg/l des métaux suivants : Al, B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Zn dans la solution extractive Mehlich III (cf. 6.11).

Réactifs pour l'instrument (absorption atomique)

6.22. Solution de chlorure de lanthane 10 % P/V

6.23. Solution de suppresseur ionique et d'interface (0,06 % CsCl + 0,2 % LaCl₃)

Dissoudre 3,16 g de chlorure de césium (cf. 6.7) dans 100 ml d'une solution de chlorure de lanthane 10 % (cf. 6.22).

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

Les renseignements sur la préparation des échantillons de sol agricole sont présentés dans le document intitulé « Préparation des échantillons de sol agricole ».

7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

- À l'aide d'une cuillère calibrée, mesurer 3 cm³ de sol (broyé et tamisé à 2 mm) dans une fiole erlenmeyer de 125 ml et ajouter 30 ml de la solution extractive Mehlich III (cf. 6.11). Agiter avec un agitateur mécanique pendant exactement 5 minutes (120 agitations/minute).

Note – Un volume de sol différent peut être utilisé mais toujours conserver le rapport solide/liquide de 1:10.

- Filtrer sur un papier filtre Whatman n° 40, 42 ou l'équivalent et recueillir le filtrat clair.

7.2. DOSAGE

7.2.1. Spectrométrie au plasma (P, K, Ca, Mg, Al, Cu, Zn, Mn et B)

Les extraits sont dosés par émission au plasma; on dose aussi le phosphore et le bore dans l'extrait. Ceci peut résulter en une légère surestimation de phosphore dans l'extrait, surtout dans le cas de sols riches en matière organique par rapport au résultat obtenu par colorimétrie.

Les paramètres instrumentaux et les caractéristiques optiques de l'émission au plasma sont différents d'un instrument à l'autre.

L'aluminium présent dans les extraits de sol produit une interférence spectrale non négligeable affectant le canal du phosphore. Si cette interférence se situe à plus de 10 % de la valeur lue au spectromètre, il convient, afin d'améliorer la précision du dosage du phosphore, de procéder à une correction de bruit de fond ou d'effectuer une autocorrection qui permettra de minimiser ce type d'interférence. Ceci s'applique surtout dans le cas de sols pauvres en phosphore et riches en aluminium.

7.2.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique (K, Ca, Mg, Al, Cu, Zn et Mn)

Les extraits sont dosés par l'absorption atomique conventionnelle en présence d'un suppresseur ionique et d'interférence (cf. 6.23) à raison de 1 ml par 50 ml d'extrait dilué.

Pour éviter toute coprécipitation de CsCl et de LaCl₃ en présence de l'extrait Mehlich, il est préférable de faire des dilutions dans l'eau. Les dilutions dans l'eau diminuent aussi la concentration des sels dissous déposés à la surface du brûleur.

Les solutions standard sont également diluées en milieu aqueux.

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des métaux. Lorsque l'on analyse le bore, on doit éviter d'utiliser de la verrerie contenant des borosilicates.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Les résultats d'analyse sont déterminés comme suit :

Teneur (ppm) = concentration lue (ppm) × facteur de dilution

Teneur (kg/ha) = concentration lue (ppm) × facteur de dilution × 2,24

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable du laboratoire.

Les résultats des duplicata et des replica des échantillons ne doivent pas différer de plus de 3 fois la limite de quantification si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC et MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE, DES PÊCHERIES ET DE L'ALIMENTATION DU QUÉBEC, Préparation des échantillons de sol agricole, DR-12-PEA, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 8 p.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, 1996.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, 2002, 27 p.

CONSEIL DES PRODUCTIONS VÉGÉTALES DU QUÉBEC, Détermination des minéraux et oligo-éléments par la méthode Mehlich, Agdex 533, juin 1988, 10 p.

MEHLICH A., Mehlich III soil extractant: A modification of Mehlich II extractant, *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, Volume 15, No. 12, 1984, p. 1409-1416.

MICHAELSON G. J., C. L. PING and G. A. MITCHELL, Correlation of Mehlich III, Bray-1 and ammonium acetate extractable P, K, Ca and Mg for Alaska agricultural soils, *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, Volume 18, No. 9, 1987, p. 1003-1015.

TRAN SEN T. et M. GIROUX, Disponibilité du phosphore dans les sols neutres et calcaires du Québec en relation avec leurs caractéristiques chimiques et physiques, *Canadian Journal of Soil Science*, Volume 67, 1987, p. 1-16.

WOLF ANN M. and D.E. BAKER, Comparison of soil test phosphorus by Olsen Bray P., Mehlich I soil test, Mehlich III soil test, *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, Volume 16, No. 5, 1985, p. 467-484.