

## INTRODUCTION

Le présent recueil de méthodes est une révision de la Décision concernant les méthodes d'analyse des engrais, engrais calcaires, amendements organiques du sol et marchandises connexes (Décision M (78) 10, datant du 14 novembre 1978), complétée par une révision des méthodes complémentaires de la Décision M (82) 8, datant du 5 octobre 1982.

Comme mentionné dans la Décision relative aux échanges intra-Benelux d'engrais, d'engrais calcaires, d'amendements organiques du sol et de marchandises connexes M (77) 15, datant du 8 décembre 1977, telle que modifiée par la Décision M (98) 9 du 1<sup>er</sup> octobre 1998, ces méthodes d'analyse sont étroitement liées aux méthodes d'analyse des engrais portant l'indication "engrais C.E.E." Ces méthodes CE sont décrites dans la Directive 77/535/CEE, la Directive 89/19/CEE, la Directive 93/1/CEE ainsi que la Directive 95/8/CEE.

Les méthodes CE et Benelux peuvent se compléter, mais non se remplacer, étant donné qu'elles ont toutes deux des applications tout à fait distinctes comme le précisent respectivement la Directive CE 76/116/CEE et la Décision Benelux M (77) 15. Les méthodes CE ne s'appliquent en principe qu'aux engrais portant l'indication "engrais C.E.E.". Toutefois, les méthodes C.E.E. s'appliquent également aux engrais qui ne portent pas cette indication et qui ne contiennent pas de matières organiques, comme mentionné au Chapitre II de ce Règlement.

Lors de la révision de ce recueil de méthodes, certaines méthodes ont été modifiées par rapport à la version du 14 novembre 1978, complétée par la version du 5 octobre 1982, tandis que d'autres ont été ajoutées et d'autres encore ont été éliminées. Les arguments suivants ont présidé à ces changements:

- Respecter la procédure standard pour l'établissement du plan et la présentation formelle des méthodes d'analyse chimiques conformément à la norme ISO 78/2-1982 ;
- Reprendre les méthodes élaborées dans le cadre de la normalisation internationale (ISO, CEN) ;
- Adapter aux modifications et compléments apportés aux directives CE ;
- Remplacer les méthodes dépassées, tombées en désuétude et compléter les méthodes qui n'ont pas été décrites avec une précision suffisante.

## TABLE DES MATIERES

Chapitre I	Préparation de l'échantillon d'analyse	Pages 1 à 4
Chapitre II	Méthodes C.E. pour engrais qui ne contiennent pas de matière organique	Pages 5 à 9
Chapitre III	Détermination de l'azote, du phosphore, du potassium, du magnésium, du chlore en présence de matières organiques	Page 10 à 94
	Méthode BNL-N-0 : Détermination qualitative de l'azote ammoniacal, nitrique et uréique	Pages 10 à 13
	Méthode BNL-N-1 : Détermination de la teneur en azote total en l'absence de nitrates et en présence de matières organiques	Pages 14 à 18
	Méthode BNL-N-2 : Détermination de la teneur en azote ammoniacal en présence de matières organiques	Pages 19 à 24
	Méthode BNL-N-3 : Détermination de la teneur en azote nitrique en présence de matières organiques	Pages 25 à 30
	Méthode BNL-N-4 : Détermination de la teneur en azote total en présence de nitrates et de matières organiques	Pages 31 à 36
	Méthode BNL-N-5 : Détermination de la teneur en azote uréique (plus de 3 %) en présence de matières organiques	Pages 37 à 40
	Méthode BNL-N-6 : Détermination de la teneur en azote uréique (jusque 3 %) en présence de matières organiques	Pages 41 à 45
	Méthode BNL-N-7 : Détermination de la teneur en azote organique soluble par la pepsine en milieu chlorhydrique	Pages 46 à 48
	Méthode BNL-N-8 : Détermination de la teneur en azote présent simultanément sous diverses formes, en présence de matières organiques	Pages 49 à 50
	Méthode BNL-N-9 : Détermination de la teneur en azote uréique et/ou ammoniacal en présence de produits de condensation aldéhyde urée	Pages 51 à 58

## DECISION

**du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux  
abrogeant et remplaçant la Décision M (78) 10 du 14 novembre 1978  
concernant les méthodes d'analyse des engrais, engrais calcaires, amendements  
organiques du sol et marchandises connexes,  
telle que complétée par la Décision M (82) 8 du 5 octobre 1982**

**M (2000) 2**

Le Comité de Ministres de l'Union économique Benelux,

Vu l'article 1<sup>er</sup> du Protocole du 29 avril 1969 relatif à la suppression des contrôles et formalités aux frontières intérieures du Benelux et à la suppression des entraves à la libre circulation,

Vu la Décision du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux M (77) 15 du 8 décembre 1977 relative aux échanges intra-Benelux d'engrais, d'engrais calcaires, d'amendements organiques du sol et de marchandises connexes, telle que complétée par la Décision M (82) 7 du 5 octobre 1982 et modifiée par la Décision M (98) 9 du 1<sup>er</sup> octobre 1998,

Vu la Directive 76/116/CEE du Conseil du 18 décembre 1975 relative à l'adaptation des législations en matière d'engrais, telle que complétée et modifiée par la Directive 89/284/CEE du Conseil du 13 avril 1989,

Vu les Directives 77/535/CEE de la Commission du 22 juin 1977, 89/519/CEE de la Commission du 1<sup>er</sup> août 1989, 93/1/CEE de la Commission du 21 janvier 1993 et 95/8/CEE de la Commission du 10 avril 1995, concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse des engrais,

Vu la Directive 93/69/CEE de la Commission du 23 juillet 1993 adaptant au progrès technique la Directive 76/116/CEE du Conseil du 18 décembre 1975,

Considérant que la Directive 76/116/CEE du Conseil du 18 décembre 1975 et la Décision Benelux M (77) 15 du 8 décembre 1977 précisent que les méthodes d'analyse CE et Benelux peuvent se compléter, mais non se remplacer, étant donné qu'elles ont toutes deux des applications tout à fait distinctes,

Considérant qu'il importe dans le cadre du Benelux de respecter la procédure standard mise au point pour l'établissement et la présentation formelle des méthodes d'analyse chimiques conformément à la norme ISO 78/2 -1982,

Considérant qu'il est nécessaire d'adapter la terminologie des méthodes d'analyse aux développements du marché,

Considérant que certaines méthodes d'analyse n'ont pas été décrites avec une précision suffisante ou sont désormais dépassées ou tombées en désuétude,

Considérant qu'il s'est dès lors avéré indispensable de réviser entièrement le règlement annexé à la Décision du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux M (78) 10 du 14 novembre 1978 concernant les méthodes d'analyse des engrais, engrais calcaires, amendements organiques du sol et marchandises connexes, ainsi que son supplément annexé à la Décision M (82) 8 du 5 octobre 1982,

A pris la décision suivante :

Article 1er

La Décision M (78) 10 du 14 novembre 1978, et le Règlement y annexé, de même que la Décision M (82) 8 du 5 octobre 1982 sont abrogés et remplacés par les dispositions de la présente décision et de son règlement.

Article 2

La présente décision ainsi que le règlement y annexé entrent en vigueur le jour de la signature.

FAIT à La Haye, le 22 septembre 2000.

Le Président du Comité de Ministres,

J.J. van AARTSEN

## CHAPITRE I

### PREPARATION DE L'ECHANTILLON D'ANALYSE

#### 1. **Objet et domaine d'application**

La présente prescription décrit la méthode de préparation de l'échantillon d'analyse à partir de l'échantillon final. Ce document ne s'applique pas aux méthodes Benelux N-7, N-12, Div-2, Div-3 et Div-4. Pour ces dernières il y a lieu de se référer à la méthode appropriée pour chaque produit.

#### 2. **Principe**

Le traitement d'un échantillon final reçu au laboratoire est une succession d'opérations, le plus souvent tamisage, broyage et homogénéisation, à réaliser de telle sorte que :

- d'une part, la plus petite pesée prévue par les méthodes d'analyse soit représentative de l'échantillon de laboratoire ;
- d'autre part, la finesse de l'échantillon ne puisse avoir été modifiée par la préparation au point d'en affecter sensiblement les solubilités dans les différents liquides d'extraction.

#### 3. **Appareillage et autres supports**

- 3.1. Diviseur d'échantillon (facultatif)
- 3.2. Tamis d'ouverture 500  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$
- 3.3. Flacons de 250 ml pouvant être fermés hermétiquement
- 3.4. Mortier avec pilon en porcelaine
- 3.5. Broyeur.

#### 4. Mode opératoire

##### Observation

*Si le produit s'y prête, on peut ne conserver qu'une partie représentative de l'échantillon final.*

##### 4.1. Echantillons finals ne pouvant pas être broyés

Il s'agit des engrais suivants : nitrate de calcium, nitrate de calcium et de magnésium, nitrate de sodium, nitrate du chili, cyanamide calcique, cyanamide calcique nitraté, sulfate d'ammoniaque, nitrates d'ammonium supérieurs à 30 % N, urée, scories de déphosphoration, phosphate naturel partiellement solubilisé, phosphate précité bicalcique dihydraté, phosphate désagrégé, phosphate aluminocalcique, phosphate naturel tendre.

Préparer l'échantillon à l'aide d'un diviseur d'échantillon (3.1) ou selon la méthode de répartition en quartiers.

##### 4.2. Echantillons finals devant être divisés et dont une partie seulement doit être broyée

Il s'agit des produits pour lesquels on effectue certaines déterminations sans broyage préalable (finesse de mouture par exemple) et d'autres déterminations après broyage. Ils comprennent entre autres tous les engrais composés contenant comme composants phosphatés : scories Thomas, phosphate aluminocalcique, phosphate désagrégé, phosphate naturel tendre et phosphate naturel partiellement solubilisé.

A cet effet, séparer à l'aide d'un diviseur (3.1.) ou par la méthode des quartiers, l'échantillon final en deux fractions aussi identiques que possible. Conserver la partie qui ne peut pas être broyée dans un récipient propre et sec et fermer ce dernier hermétiquement.

La partie d'échantillon final qui peut être broyée est tamisée rapidement sur un tamis de 500 µm d'ouverture de maille. Le refus est broyé sommairement de manière à obtenir un produit contenant le moins possible de parties fines et tamisé. Le broyage doit être effectué dans des conditions telles qu'il ne se produise pas d'échauffement notable de la matière. On recommencera l'opération autant de fois qu'il sera nécessaire jusqu'à absence complète de refus. Il faut opérer le plus rapidement possible pour éviter tout gain ou perte de substance (eau, ammoniac). La totalité du produit broyé et tamisé est introduite dans un flacon propre et fermant hermétiquement.

4.3. Echantillons finals dont les déterminations sont toutes à effectuer sur un produit broyé

Le broyage peut ne porter que sur une partie représentative de l'échantillon final. Il s'agit de tous les autres engrais de la liste ne figurant pas aux points 4.1. et 4.2. Suivre la procédure exposée au 4.2. à partir du troisième alinéa (la partie d'échantillon final qui peut être broyée, etc.).

4.4. Cas particuliers

4.4.1. Refus difficilement broyable ne contenant pas d'éléments fertilisants

Peser le refus et le mettre de côté. Tenir compte de sa masse dans le calcul du résultat final.

4.4.2. Produits pouvant se décomposer à la chaleur

Le broyage doit être conduit de manière à éviter tout échauffement. Il est préférable dans ce cas de broyer au mortier (3.4.). Par exemple : engrais composés contenant de l'urée.

4.4.3. Produits anormalement humides rendus pâteux par broyage

Pour assurer une certaine homogénéité, on choisira le tamis d'ouverture minimale compatible avec une destruction des agglomérats à la main ou au pilon (3.2.).

**4.4.4. Produits dont la teneur en humidité est si élevée qu'ils ne se prêtent pas au broyage, au tamisage ou à la division**

Afin de pouvoir effectuer les opérations susvisées, le séchage préalable de l'échantillon doit être effectué selon la méthode BNL-Div-2. Le séchage ne peut être effectué avant le broyage que s'il n'y a pas de danger de pertes en constituants à déterminer. Tenir compte de ce séchage lors du calcul du résultat final.

**4.4.5. Produits renfermant des quantités élevées de matières organiques et qui ne peuvent être broyés assez finement pour passer à travers le tamis à mailles de 500  $\mu\text{m}$**

En pareil cas, on utilise un tamis à mailles de 1000  $\mu\text{m}$ .

---



## CHAPITRE II

## METHODES C.E. POUR ENGRAIS QUI NE CONTIENNENT PAS DE MATIERE ORGANIQUE

Les déterminations suivantes des engrais qui ne contiennent pas de matière organique, s'effectuent suivant les méthodes décrites dans les Directives de la Commission de la CEE concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse des engrais :

- Directive 77/535/CEE de la Commission du 22 juin 1977 (JO n° L 213 du 22 août 1977) ;
- Directive 89/519/CEE de la Commission du 1er août 1989 (JO n° L 265 du 12 septembre 1989) ;
- Directive 93/1/CEE de la Commission du 21 janvier 1993 (JO n° L 113/17 du 7 mai 1993) ;
- Directive 95/8/CE de la Commission du 10 avril 1995 (JO n° L 86/41 du 20 avril 1995) ;

De surcroît, eu égard au danger d'explosivité du nitrate d'ammonium, il existe des méthodes CE spécifiques pour le contrôle des valeurs limites de ce produit. Etant donné que l'objet de ces méthodes n'est pas de contrôler la valeur agronomique de ce produit, elles ne sont pas renseignées dans le présent Chapitre et il est fait référence à l'existence de Directives CE spécifiques en la matière.

<u>Méthode d'échantillonnage</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Méthode d'échantillonnage pour le contrôle d'engrais	77/535/CEE	Annexe I
<u>Azote</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Détermination de l'azote ammoniacal	77/535/CEE	2.0.
- Détermination de l'azote nitrique et ammoniacal :	77/535/CEE	2.2.
- selon Ulsch	77/535/CEE	2.2.1.
- selon Amd	77/535/CEE	2.2.2.
- selon Devarda	77/535/CEE	2.2.3.
- Détermination de l'azote total :	77/535/CEE	2.3.
- dans la cyanamide calcique exempte de nitrate	77/535/CEE	2.3.1.
- dans la cyanamide calcique nitratée	77/535/CEE	2.3.2.
- dans l'urée	77/535/CEE	2.3.3.
- Détermination de l'azote cyanamidé	77/535/CEE	2.4.
- Détermination photométrique du biuret dans l'urée	77/535/CEE	2.5.

- Détermination des teneurs des différentes formes d'azote en présence les unes des autres :	77/535/CEE	2.6.
- dans les engrais contenant l'azote sous forme nitrique, ammoniacale, uréique et cyanamidique	77/535/CEE	2.6.1.
- dans les engrais ne contenant l'azote que sous forme nitrique, ammoniacale et uréique	77/535/CEE	2.6.2.

<u>Phosphore</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Extraction :	77/535/CEE	3.1.
- par les acides minéraux	77/535/CEE	3.1.1.
- par l'acide formique à 2 %	77/535/CEE	3.1.2.
- par l'acide citrique à 2 %	77/535/CEE	3.1.3.
- par le citrate d'ammonium neutre	77/535/CEE	3.1.4.
- par le citrate d'ammonium alcalin :	77/535/CEE	3.1.5.
- selon Petermann, à 65 °C	77/535/CEE	3.1.5.1.
- selon Petermann, à la température ambiante	77/535/CEE	3.1.5.2.
- selon Joulie	77/535/CEE	3.1.5.3.
- par l'eau	77/535/CEE	3.1.6.
- Dosage du phosphore extrait	77/535/CEE	3.2.

<u>Potassium</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Détermination du potassium soluble dans l'eau	77/535/CEE	4.1.

<u>Chlore</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Détermination du chlore des chlorures	77/535/CEE	6.1.

<u>Finesse de mouture</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Détermination de la finesse de mouture à sec	77/535/CEE	7.1.
- Détermination de la finesse de mouture des phosphates naturels tendres	77/535/CEE	7.2.

<u>Éléments secondaires</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Extraction du calcium total, du magnésium total, du sodium total et du soufre total présent sous forme de sulfate	89/519/CEE	8.1
- Extraction du soufre total présent sous différentes formes	89/519/CEE	8.2.
- Extraction des formes solubles dans l'eau du calcium, du magnésium, du sodium et du soufre présent sous forme de sulfate	89/519/CEE	8.3.
- Extraction du soufre soluble dans l'eau, lorsque le soufre est présent sous différentes formes	89/519/CEE	8.4.
- Extraction et dosage du soufre élémentaire	89/519/CEE	8.5.
- Dosage manganométrique du calcium extrait après précipitation sous forme d'oxalate	89/519/CEE	8.6.
- Dosage du magnésium par spectrométrie d'absorption atomique	89/519/CEE	8.7.
- Dosage du magnésium par complexométrie	89/519/CEE	8.8.
- Dosage des sulfates	89/519/CEE	8.9.
- Dosage du sodium extrait	89/519/CEE	8.10.
<u>Oligo-éléments d' une teneur inférieure ou égale à 10 %</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Extraction des oligo-éléments totaux	93/1/CEE	9.1.
- Extraction des oligo-éléments solubles dans l'eau	93/1/CEE	9.2.
- Elimination des composés organiques dans les extraits d'engrais	93/1/CEE	9.3.
- Dosage des oligo-éléments dans les extraits d'engrais par spectrométrie d'absorption atomique (Mode opératoire général)	93/1/CEE	9.4.

- Dosage du bore dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrophotométrie à l'azométhine-H	93/1/CEE	9.5.
- Dosage du cobalt dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	93/1/CEE	9.6.
- Dosage du cuivre dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	93/1/CEE	9.7.
- Dosage du fer dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	93/1/CEE	9.8.
- Dosage du manganèse dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	93/1/CEE	9.9.
- Dosage du molybdène dans les extraits d'engrais par spectrophotométrie d'un complexe avec le thiocyanate d'ammonium	93/1/CEE	9.10.
- Dosage du zinc dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	93/1/CEE	9.11.
<u>Oligo-éléments d' une teneur supérieure à 10 %</u>	<u>Directive</u>	<u>Méthode</u>
- Extraction des oligo-éléments totaux	95/8/CE	10.1.
- Extraction des oligo-éléments solubles dans l'eau	95/8/CE	10.2.
- Elimination des composés organiques dans les extraits d'engrais	95/8/CE	10.3.
- Dosage des oligo-éléments dans les extraits d'engrais par spectrométrie d'absorption atomique (Mode opératoire général)	95/8/CE	10.4.
- Dosage du bore dans les extraits d'engrais - Méthode par titration acidimétrique	95/8/CE	10.5.
- Dosage du cobalt dans les extraits d'engrais - Méthode gravimétrique avec le 1-nitroso-naphtol	95/8/CE	10.6.
- Dosage du cuivre dans les extraits d'engrais - Méthode titrimétrique	95/8/CE	10.7.

- Dosage du fer dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	95/8/CE	10.8.
- Dosage du manganèse dans les extraits d'engrais - Méthode par titration du permanganate	95/8/CE	10.9.
- Dosage du molybdène dans les extraits d'engrais - Méthode gravimétrique au moyen de 8-hydroxyquinoléine	95/8/CE	10.10.
- Dosage du zinc dans les extraits d'engrais - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique	95/8/CE	10.11.

---

## CHAPITRE III

DETERMINATION DE L'AZOTE, DU PHOSPHORE, DU POTASSIUM, DU MAGNESIUM,  
DU CHLORE EN PRESENCE DE MATIERES ORGANIQUES

## BNL-N-O :

## Détermination qualitative de l'azote ammoniacal, nitrique et uréique

1. **Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit des méthodes pour mettre en évidence la présence d'azote ammoniacal, nitrique et uréique dans les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation. La présence ou l'absence de ces formes azotées doit être établie par l'application des méthodes BNL-N-1, N-2, N-3, N-4, N-5, N-6, N-7, N-8 et N-9. Des teneurs inférieures à la limite de détection peuvent être considérées comme négligeables.

2. **Principe**

Un extrait aqueux filtré et clarifié de l'échantillon est soumis aux tests qualitatifs suivants :

- azote ammoniacal : précipitation avec le réactif Nessler ;
- azote nitrique : coloration avec le sulfate ferreux en milieu acide ;
- azote uréique : coloration avec le paradiméthylaminobenzaldéhyde (p-DMAB).

L'interprétation se fait sur base d'une solution à blanc et de 2 solutions standards : l'une correspondant à la limite de détection, l'autre correspondant à une teneur nettement observable, dix fois supérieure.

3. **Réactifs et accessoires**3.1. **Charbon actif**3.2. **Solution Carrez I**

Dissoudre dans l'eau 219 g d'acétate de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ), ajouter 30 g d'acide acétique ( $CH_3COOH$ ,  $\rho_{20} = 1,05$  g/ml), porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger.

## 3.3. Solution Carrez II

Dissoudre dans l'eau 106 g d'hexacyanoferrate de potassium ( $K_4Fe(II)(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ), compléter à 1 litre avec de l'eau et mélanger.

3.4. Solution de chlorure de mercure,  $c(HgCl_2) = 0,05 \text{ mol/l}$ 

Dissoudre 1,36 g de chlorure de mercure (TRES TOXIQUE !) dans l'eau, ajouter ensuite 3,6 g d'iodure de potassium (KI), dissoudre, porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger.

## 3.5. Réactif Nessler

Mélanger 100 ml de solution de chlorure de mercure (3.4) avec 30 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $c(NaOH) = 10 \text{ mol/l}$ ).

3.6. Acide sulfurique,  $c(1/2 H_2SO_4) = 36 \text{ mol/l}$  ;  $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$ 3.7. Sulfate ferreux ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )3.8. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(HCl) = 12 \text{ mol/l}$  ;  $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ 

## 3.9. Solution de paradiméthylaminobenzaldéhyde (p-DMAB)

Dissoudre 1,6 g de p-DMAB dans un mélange de 100 ml d'éthanol (96 % v/v) et 10 ml d'acide chlorhydrique (3.8.).

Remarque

*A l'abri de la lumière cette solution se conserve environ 1 mois.*

## 3.10. Solution d'ammonium, 0,05 % N (m/v)

Dissoudre 0,236 g de sulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2SO_4$ ) dans 100 ml d'eau.

## 3.11. Solution d'ammonium à 0,005 % N (m/v)

Diluer 10 fois la solution à 0,05 % (3.10) dans de l'eau.

## 3.12. Solution nitrique à 0,5 % N (m/v)

Dissoudre 3,014 g de nitrate sodique ( $NaNO_3$ ) dans 100 ml d'eau.

## 3.13. Solution nitrique à 0,05 % N (m/v)

Diluer 10 fois la solution à 0,5 % (3.12.) dans de l'eau.

3.14. Solution uréique à 0,5 % N (m/v)  
Dissoudre 1,071 g d'urée ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) dans 100 ml d'eau.

3.15. Solution uréique à 0,05 % N (m/v)  
Diluer 10 fois la solution à 0,5 % (3.14.) dans de l'eau.

#### 4. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 5. Mode opératoire

##### 5.1. Extraction de l'échantillon

Peser 5 g, à 0,1 g près, de l'échantillon à analyser dans un Erlenmeyer de 100 ml. Ajouter env. 0,5 g de charbon actif (3.1.) et 40 ml d'eau et agiter durant une minute. Ensuite, ajouter 5 ml de solution Carrez-I (3.2.) et, après agitation, 5 ml de solution Carrez-II (3.3.). Agiter encore une minute et filtrer sur un filtre plissé en papier.

##### 5.2. Détermination qualitative de l'azote ammoniacal

Introduire à la pipette 5 ml des solutions suivantes dans une série d'éprouvettes : eau, les deux solutions ammoniacales respectivement à 0,005 % N (3.11.) et à 0,05 % N (3.10.) et l'extrait de l'échantillon. Ajouter quelques gouttes de réactif Nessler (3.5.) dans chaque éprouvette. La formation immédiate d'un précipité brun-rouge indique la présence d'azote ammoniacal.

##### 5.3. Détermination qualitative de l'azote nitrique

Introduire à la pipette 5 ml des solutions suivantes dans une série d'éprouvettes : eau, les deux solutions nitriques respectivement à 0,05 % N (3.13.) et à 0,5 % N (3.12.), et l'extrait de l'échantillon. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (3.6.) et environ 1 g de sulfate ferreux (3.7.) dans chaque éprouvette. Agiter, puis laisser les cristaux se déposer. Incliner l'éprouvette et verser ensuite lentement quelques ml d'acide sulfurique (3.6.) le long de la paroi de l'éprouvette, sans mélanger le contenu de l'éprouvette. En cas de présence d'azote nitrique, une coloration rose-brun violet-noir en forme d'anneau se forme au-dessus de la couche des cristaux.



#### 5.4. Détermination qualitative de l'azote uréique

Introduire à la pipette 5 ml des solutions suivantes dans une série d'éprouvettes : eau, les deux solutions uréiques respectivement à 0,05 % N (3.15.) et à 0,5 % N (3.14.), et l'extrait de l'échantillon. Ajouter quelques gouttes de solution d'acide chlorhydrique (3.8.) dans chaque éprouvette et mélanger. Ensuite, ajouter prudemment tout juste 5 gouttes de solution p-DMAB (3.9.), sans mélanger le contenu de l'éprouvette. En présence d'azote uréique, une coloration jaune se forme après quelques minutes dans la zone supérieure du liquide.

#### 6. Interprétation du résultat

Interpréter chaque dosage qualitatif par comparaison avec les solutions à blanc et standards.

La solution ammoniacale à 0,005 % N correspond à une teneur de 0,05 % N dans l'échantillon.

La solution nitrique à 0,05 % N correspond à une teneur de 0,5 % N dans l'échantillon.

La solution uréique à 0,05 % N correspond à une teneur de 0,5 % N dans l'échantillon.

Les teneurs inférieures ne peuvent pas être mises en évidence et peuvent être considérées comme négligeables par application des méthodes de détermination de l'azote au Chapitre III de la Décision M (78) 10 et à l'annexe de la Décision M (82) 8.

#### 7. Observations

Le traitement au charbon actif et aux solutions Carrez est superflu à défaut de matière organique. Les extraits colorés doivent cependant toujours être traités au charbon actif.

---

**Méthode BNL-N-1:  
Détermination de la teneur en azote total en l'absence de nitrates et en présence  
de matières organiques**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote total en l'absence de nitrates et en présence de matières organiques dans tous les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'échantillon est minéralisé à l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur, l'azote lié organiquement étant converti en azote ammoniacal (principe de Kjeldahl). Après l'addition d'un excès de solution d'hydroxyde de sodium, l'ammoniac est entraîné par distillation et recueilli dans une quantité connue d'une solution titrée d'acide sulfurique en excès. L'excès d'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de molarité déterminée.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Acide sulfurique,  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 36 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$
- 3.2. Sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )
- 3.3. Oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) ou sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.4. Pierre ponce lavée à l'acide chlorhydrique et ensuite calcinée
- 3.5. Zinc en granulés
- 3.6. Solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium dans env. 800 ml d'eau, refroidir, porter à 1 l avec de l'eau et mélanger.

- 3.7. Acide sulfurique, solution titrée,  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$
- 3.8. Acide sulfurique, solution titrée,  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$
- 3.9. Solution d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates), solution titrée,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$
- 3.10. Solution d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates), solution titrée,  $c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$
- 3.11. Solution d'indicateur
- 3.11.1. Solution d'indicateur mixte  
Dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.9), porter à 1 l avec de l'eau et mélanger. Dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans 1 l d'eau. Mélanger un volume de la solution de rouge de méthyle avec deux volumes de solution de bleu de méthylène. Cet indicateur est violet en milieu acide, gris à un  $\text{pH} = 5,4$  et vert en milieu alcalin.
- 3.11.2. Solution de rouge de méthyle  
Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 96 % (v/v) et porter à 100 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.
- 3.12. Acétanilide ( $\text{C}_8 \text{H}_9 \text{NO}$ )
- 3.13. Saccharose ( $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11}$ )
- 3.14. Papier indicateur

#### 4. Appareillage

Appareils permettant de réaliser les opérations de minéralisation, de distillation et de titration selon Kjeldahl (p.ex. Appareillage prévu à la méthode 2.1 de la directive 77/535/CEE, J.O. No L 213 du 22.8.1977).

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Minéralisation

Peser à 1 mg près une quantité de l'échantillon à analyser, contenant au maximum 250 mg d'azote et introduire la prise d'essai dans le ballon de l'appareil de minéralisation. Ajouter 10 à 15 g de sulfate de potassium (3.2.), 0,3 à 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 0,95 à 1,25 g de sulfate de cuivre (3.3), 25 ml d'acide sulfurique (3.1.) et quelques grains de pierre ponce (3.4.) et mélanger. Chauffer le ballon d'abord avec modération et en agitant de temps en temps, jusqu'à carbonisation de la masse et disparition de l'écume; chauffer ensuite plus intensément jusqu'à ébullition régulière du liquide. Chauffer encore une heure après que le liquide soit devenu limpide et refroidir ensuite (cf. remarque 9.2).

##### Observation

*La minéralisation se déroule correctement lorsque les vapeurs acides se condensent sur la paroi du ballon. Éviter la surchauffe de la paroi et l'adhérence de particules organiques à la paroi.*

##### 6.2. Distillation

Ajouter avec précaution une quantité suffisante d'eau pour garantir une dissolution complète des sulfates et laisser refroidir. Ajouter quelques grains de zinc (3.5.). Introduire à l'aide d'une pipette dans le flacon collecteur de l'appareil à distiller 25 ml d'acide sulfurique (3.7.) ou (3.8.), en fonction de la teneur présumée en azote (cf. observation 9.3.). Ajouter 0,4 ml de la solution d'indicateur mixte ou 5 gouttes de la solution de rouge de méthyle (3.11.). Connecter le flacon au réfrigérant de l'appareil à distiller et plonger l'extrémité de ce dernier sur une hauteur de 1 cm au moins dans le liquide. Verser lentement une quantité suffisante de solution d'hydroxyde de sodium (3.6.) dans le ballon de minéralisation sans provoquer de perte d'ammoniac (cf. observation 9.1.).

Observation

100 ml suffisent généralement (un contrôle peut être effectué avec quelques gouttes de phénolphtaléine; le liquide se trouvant dans le ballon doit encore être nettement alcalin lorsque la distillation est terminée).

Chauffer le ballon jusqu'à distillation d'environ 150 ml et contrôler avec le papier indicateur si la distillation est totale.

## 6.3. Titration

Titrer dans le flacon collecteur l'excès d'acide sulfurique à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium (3.9.) ou (3.10.) selon la molarité de l'acide sulfurique utilisé.

## 6.4. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc (minéralisation, distillation et titration). Utiliser 1 g de saccharose (3.13.) au lieu de l'échantillon.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en azote total exprimée en pourcentage de masse d'azote (% N) à l'aide de la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14}{1000 \cdot m} \cdot 100 \%$$

où

$w_N$  est la teneur en azote total exprimée en % (m/m)

$v_0$  est le volume (ml) de la solution d'hydroxyde de sodium (3.9 ou 3.10) utilisée pour la titration de la détermination à blanc

$v_1$  est le volume (ml) de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour la titration

$c$  est la molarité (mol/l) de la solution d'hydroxyde de sodium (3.9 ou 3.10)

$m$  est la masse (g) de la prise d'essai

**8. Contrôle de la méthode**

Effectuer l'analyse (minéralisation, distillation et titration) à l'aide de 1,5 à 2,0 g d'acétanilide (3.12.) en présence de 1 g de saccharose (3.13.); 1 g d'acétanilide consomme 14,80 ml d'acide sulfurique (3.8.). La récupération doit être de 99 % au moins.

**9. Observations**

- 9.1. L'utilisation d'appareil semi-automatique ou automatique pour la distillation et la titration est également autorisée.
  - 9.2. Si le liquide se cristallise complètement après la minéralisation, recommencer la détermination en utilisant une plus grande quantité d'acide sulfurique (3.1.)
  - 9.3. Pour les produits à faible teneur en azote, le volume d'acide sulfurique (3.7.) à introduire à l'aide d'une pipette dans le ballon collecteur peut être réduit à 10 ou à 15 ml et porté à 25 ml par addition d'eau. Utiliser pour les produits à très haute teneur en azote, p.ex. pour l'urée, 35 ml d'acide sulfurique (3.8.). Tenir compte de ces volumes dans le calcul des résultats.
-

**Méthode BNL-N-2:****Détermination de la teneur en azote ammoniacal en présence de matières organiques****1. Objet et domaine d'application**

Selon la composition de l'échantillon, deux méthodes différentes de détermination de la teneur en azote ammoniacal peuvent être appliquées en présence de matières organiques. Ces deux méthodes sont dénommées ci-après A et B.

La méthode A est applicable à tous les produits contenant des matières organiques et mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation et qui renferment de l'azote ammoniacal.

La méthode B est applicable à tous les produits contenant des matières organiques et mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation, à l'exclusion des produits qui renferment de l'azote uréique.

**2. Principe**

La prise d'essai est agitée au culbuteur avec de l'eau. La solution obtenue est déféquée au moyen d'acide trichloracétique et filtrée ensuite. Selon la composition de l'échantillon (voir domaine d'application), l'azote ammoniacal est dosé dans le filtrat selon la méthode A ou B.

***Méthode A***

L'ammoniac est déplacé par du carbonate de potassium selon la méthode de microdiffusion de Conway, recueilli dans une solution d'acide borique et titré avec de l'acide sulfurique de molarité connue.

***Méthode B***

L'ammoniac est déplacé par de l'oxyde de magnésium, distillé et recueilli dans une quantité connue d'une solution d'acide sulfurique titrée en excès. L'excès d'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de molarité connue.

### 3. Réactifs et accessoires

#### *Méthodes A et B*

- 3.1. Solution d'acide trichloracétique, 20 % (m/v);  $c(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 1,22 \text{ mol/l}$   
**(TOXIQUE !)**  
Dissoudre 20 g d'acide trichloracétique dans 100 ml d'eau.

- 3.2. Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

#### *Méthode A*

- 3.3. Indicateur mixte  
Dissoudre 33 mg de vert de bromocrésol et 66 mg de rouge de méthyle dans 100 ml d'éthanol à 96 % (v/v). La couleur de cet indicateur vire du rouge foncé en milieu acide au vert en milieu alcalin.
- 3.4. Solution d'acide borique,  $c(\text{H}_3\text{BO}_3) \approx 0,16 \text{ mol/l}$   
Peser 10 g d'acide borique dans un ballon jaugé de 1 litre et dissoudre dans 200 ml d'éthanol à 96 % (v/v) et 700 ml d'eau. Ajouter 10 ml de l'indicateur mixte (3.10.1.) et mélanger. Neutraliser au besoin avec une solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$  jusqu'à obtention d'une coloration légèrement rouge. Porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger.
- 3.5. Solution saturée de carbonate de potassium  
Peser 100 g de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) et ajouter 100 ml d'eau. Chauffer le mélange sous agitation continue jusqu'à ébullition du liquide pendant quelques minutes, laisser refroidir et filtrer.
- 3.6. Acide sulfurique, solution titrée,  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$

#### *Méthode B*

- 3.7. Oxyde de magnésium (MgO)
- 3.8. Solution titrée d'acide sulfurique,  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$
- 3.9. Solution titrée d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates),  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$



**3.10. Indicateur, solution****3.10.1. Indicateur mixte**

Dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.3.) et porter à 1 litre avec de l'eau. Dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau. Mélanger une part en volume de la solution de rouge de méthyle avec deux parts en volume de la solution de bleu de méthylène. Cet indicateur est violet en milieu acide, gris pour un pH 5,4 et vert en milieu alcalin.

**3.10.2. Solution de rouge de méthyle**

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 96 % (v/v), porter à 100 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.

**3.11. Antimousse (p.ex. 1- ou 2-octanol)****4. Appareillage****Méthodes A et B****4.1. Agitateur rotatif (culbuteur) réglable à 35 à 40 tours par minute****Méthode A****4.2. Capsules de Conway en verre ou en plastique avec couvercle; diamètre de l'anneau intérieur 35 mm, diamètre de l'anneau extérieur 60 mm****4.3. Microburette****4.4. Micropipette de 1 ml****Méthode B****4.5. Appareil à distiller comme décrit à la méthode 2.1. de la directive 77/535/CEE du 22 juin 1977, J.O. No L 213 du 22.8.1977.****5. Préparation de l'échantillon à analyser**

Voir Chapitre I.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Extraction

Peser à 1 mg près 10 g de l'échantillon à analyser et introduire cette quantité dans un ballon jaugé de 200 ml. Ajouter 100 ml d'eau et agiter au cubuteur (4.1.) pendant 30 minutes. Ajouter ensuite 50 ml de la solution d'acide trichloracétique (3.1.) et agiter quelques instants à la main. Porter à 200 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer sur filtre plissé. Si la méthode A est appliquée, 1 ml de filtrat ne peut pas contenir plus de 0,3 mg d'azote ammoniacal. Si la teneur en azote ammoniacal est supérieure à 0,3 mg/ml, une dilution appropriée doit être effectuée après la filtration.

### 6.2. Détermination de l'azote ammoniacal

#### *Méthode A*

Introduire dans l'anneau intérieur de la capsule de Conway (4.2.) environ 1 ml de la solution d'acide borique (3.4). Introduire à la pipette (4.4.) dans l'anneau extérieur 1 ml de filtrat limpide. Après avoir enduit les bords avec suffisamment de graisse, couvrir presque entièrement la capsule en laissant une ouverture du côté opposé à celui de l'introduction du filtrat. Introduire ensuite par cette ouverture dans l'anneau extérieur 1 ml de la solution saturée de carbonate de potassium (3.5.) et fermer immédiatement et entièrement la capsule.

Manipuler ensuite prudemment de façon à mélanger les liquides dans l'anneau extérieur. Laisser reposer ensuite pendant 1 heure à 40° C ou pendant au moins 4 heures à température ambiante. Enlever le couvercle et titrer la solution dans l'anneau intérieur avec de l'acide sulfurique (3.6.) à l'aide d'une microburette (4.3.).

#### *Méthode B*

Introduire à la pipette dans un ballon de distillation une part aliquote du filtrat qui ne peut contenir plus de 50 mg d'azote ammoniacal. Diluer avec de l'eau jusque environ 200 ml et ajouter 1 g d'oxyde de magnésium (3.7.) et quelques gouttes de produit antimousse (3.11.). La solution doit donner à présent une réaction alcaline (en présence de papier tournesol); si ce n'est pas le cas, ajouter plus d'oxyde de magnésium.

Relier immédiatement le ballon muni d'une boule à distiller à un réfrigérant dont l'extrémité trempe dans 50 ml d'acide sulfurique (3.8.). Distiller environ 150 ml en évitant de surchauffer la paroi. Faire bouillir le distillat pendant 2 minutes, laisser refroidir et titrer l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.9.) en présence de 0,4 ml de l'indicateur mixte (3.10.1.) ou 5 gouttes de la solution de rouge de méthyle (3.10.2.).

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, l'échantillon étant remplacé par de l'eau.

## 7. Calcul

### Méthode A

Calculer la teneur en azote ammoniacal exprimée en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_1 - v_0) \cdot c \cdot 14 \cdot v_a \cdot D}{m \cdot v_a \cdot 1000} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

- $w_N$  est la teneur en % (m/m) en azote ammoniacal
- $v_1$  est le volume (ml) de la solution titrée d'acide sulfurique (3.6.) utilisée pour la détermination
- $v_0$  est le volume (ml) de la solution titrée d'acide sulfurique (3.6.) utilisée pour la détermination à blanc
- $c$  est la concentration (mol/l) des ions hydrogène dans la solution titrée d'acide sulfurique (3.6.)
- $v_a$  est le volume (ml) de la solution destinée à l'extraction
- $D$  est le facteur de dilution
- $m$  est la masse (g) de la prise d'essai
- $v_a$  est le volume (ml) de la part aliquote du filtrat limpide

**Méthode B**

Calculer la teneur en azote ammoniacal exprimée en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14 \cdot v_e}{m \cdot v_a \cdot 1000} \cdot 100 \%$$

dans laquelle:

- $w_N$  est la teneur en % (m/m) en azote ammoniacal
- $v_0$  est le volume (ml) de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (3.9.) utilisée pour la détermination à blanc
- $v_1$  est le volume (ml) de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (3.9.) utilisée pour la détermination
- $c$  est la concentration (mol/l) de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (3.9.)
- $v_e$  est le volume (ml) de la solution destinée à l'extraction
- $v_a$  est le volume (ml) de la part aliquote du filtrat
- $m$  est la masse (g) de la prise d'essai

**8. Contrôle de la méthode**

Effectuer l'analyse avec une part aliquote d'une solution de sulfate d'ammonium (3.2.). La quantité d'azote ammoniacal présente doit correspondre plus ou moins à la quantité d'azote ammoniacal présente dans la quantité de filtrat (dilué) de l'échantillon à analyser, utilisée pour la détermination de l'azote.

---

**Méthode BNL-N-3:****Détermination de la teneur en azote nitrique en présence de matières organiques****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote nitrique de tous les produits qui renferment des matières organiques et figurent dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Le xylénol est transformé par l'ion nitrique en nitroxylénol. Le nitroxylénol est distillé et recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium. On mesure l'intensité de la coloration jaune du distillat à la longueur d'onde de 430 nm.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Réactif au xylénol**

Dissoudre 0,25 g de 1-hydroxy-3,4 - diméthylbenzène (3,4 - diméthylphénol) dans 10 ml d'hydroxyde de sodium (3.3.) (TOXIQUE!).

**Observation**

*La solution doit être absolument incolore pour être utilisable; en cas de doute, jeter la solution. Il est conseillé de préparer immédiatement avant l'emploi une solution fraîche.*

**3.2. Solution d'acide sulfurique,  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 26 \text{ mol/l}$** 

Mélanger prudemment 720 ml d'acide sulfurique,  $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$  avec 280 ml d'eau.

**3.3. Solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$** **3.4. Solution d'acide trichloracétique 10 % (m/v),  $c(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 0,61 \text{ mol/l}$ .**

Dissoudre 100 g d'acide trichloracétique (TOXIQUE!) dans 1 litre d'eau.

**3.5. Solution mère de nitrate de sodium,  $c(\text{NaNO}_3) = 0,10 \text{ mol/l}$** 

Peser 2,5 g de nitrate de sodium dans un ballon jaugé de 500 ml. Dissoudre dans l'eau, porter à 500 ml avec de l'eau et mélanger.

3.6. Solution mère de nitrate de sodium,  $c(\text{NaNO}_3) = 0,010 \text{ mol/l}$   
Introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de solution mère de nitrate de sodium (3.5) dans un ballon jaugé de 100 ml, porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger.

3.7. Fragments de pierre ponce

#### 4. Appareillage

4.1. Appareil de distillation, constitué d'un erlenmeyer de 300 ml, relié à un réfrigérant Liebig en position verticale (voir figure ci-annexée).

4.2. Agitateur rotatif réglable à 35 à 40 tours par minute.

4.3. Spectrophotomètre ou photomètre avec filtre fonctionnant à une longueur d'onde de 430 nm.

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Détermination de l'azote nitrique

Peser, à 1 mg près, 5 g d'échantillon à analyser dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter 25 ml d'acide trichloracétique à 10 % (3.4), agiter et attendre jusqu'à ce que le dégagement éventuel de dioxyde de carbone soit presque terminé. Ajouter 350 ml d'eau et remuer à l'aide d'un agitateur rotatif pendant une demi-heure. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer. Diluer, si nécessaire, à une concentration en azote nitrique de maximum  $35 \mu\text{g}$  (dans l'hypothèse où la coloration est mesurée dans une cuvette de 1 cm d'épaisseur). Introduire à la pipette 10 ml de la solution ainsi obtenue dans un erlenmeyer de 300 ml (4.1), ajouter 2 ml de réactif au xylénol (3.1) et 40 ml de solution d'acide sulfurique (3.2).

Boucher le vase au moyen d'un bouchon bien ajusté et agiter pour obtenir un bon mélange. Laisser reposer le ballon avec son contenu pendant environ une demi-heure à la température ambiante.

Ajouter 100 ml d'eau et quelques fragments de pierre ponce et distiller (voir appareillage) le nitroxylénol formé en recueillant le distillat dans un ballon jaugé de 100 ml, contenant 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.3).

Arrêter la distillation après avoir recueilli environ 50 ml de distillat. Rincer le tube du réfrigérant Liebig avec 15 ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.3) et ensuite avec un peu d'eau. Recueillir le tout dans le ballon jaugé. Porter au volume de 100 ml avec de l'eau, mélanger et mesurer après 1 heure et au plus tard après 2 heures, l'intensité de la coloration jaune formée à la longueur d'onde de 430 nm par rapport à un essai à blanc.

#### 6.2. Essai à blanc

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions que celles décrites au point 6 avec tous les réactifs, mais en prélevant 10 ml d'eau distillée au lieu de la solution de l'échantillon à analyser. Mesurer l'extinction par rapport à l'eau.

#### 6.3. Courbe de calibration

Introduire à la pipette dans des ballons jaugés de 100 ml, respectivement 5, 10, 15, 20 et 25 ml de solution standard de nitrate de sodium (3.6). Porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger. Introduire à la pipette 10 ml dans un erlenmeyer de 300 ml (4.1), ajouter 2 ml de réactif au xylénol (3.1) et 40 ml de solution d'acide sulfurique (3.2). Poursuivre le même mode opératoire que décrit sous 6.1. à partir de « Boucher le vase au moyen d'un bouchon bien ajusté etc »

### 7. Calcul

Calculer la teneur en azote nitrique exprimée en pour cent de masse d'azote (% N) suivant la formule:

$$w_N = \frac{c \cdot v_{\text{mees}} \cdot D \cdot v_e}{m \cdot v_a \cdot 1000000} \cdot 100 \%$$

où :

$w_N$  = la teneur en azote nitrique, en % (m/m)

$c$  = la concentration en azote nitrique de la solution mesurée en  $\mu\text{g/ml}$

$v_{\text{mees}}$  = le volume du ballon jaugé où est recueilli le distillat, en ml

$D$  = le facteur de dilution

$v_e$  = le volume de la solution d'extraction, en ml

$v_a$  = le volume de filtrat (éventuellement dilué) introduit à la pipette dans l'erenmeyer de 300 ml, en ml

$m$  = la masse de la quantité d'échantillon à analyser traitée, en g

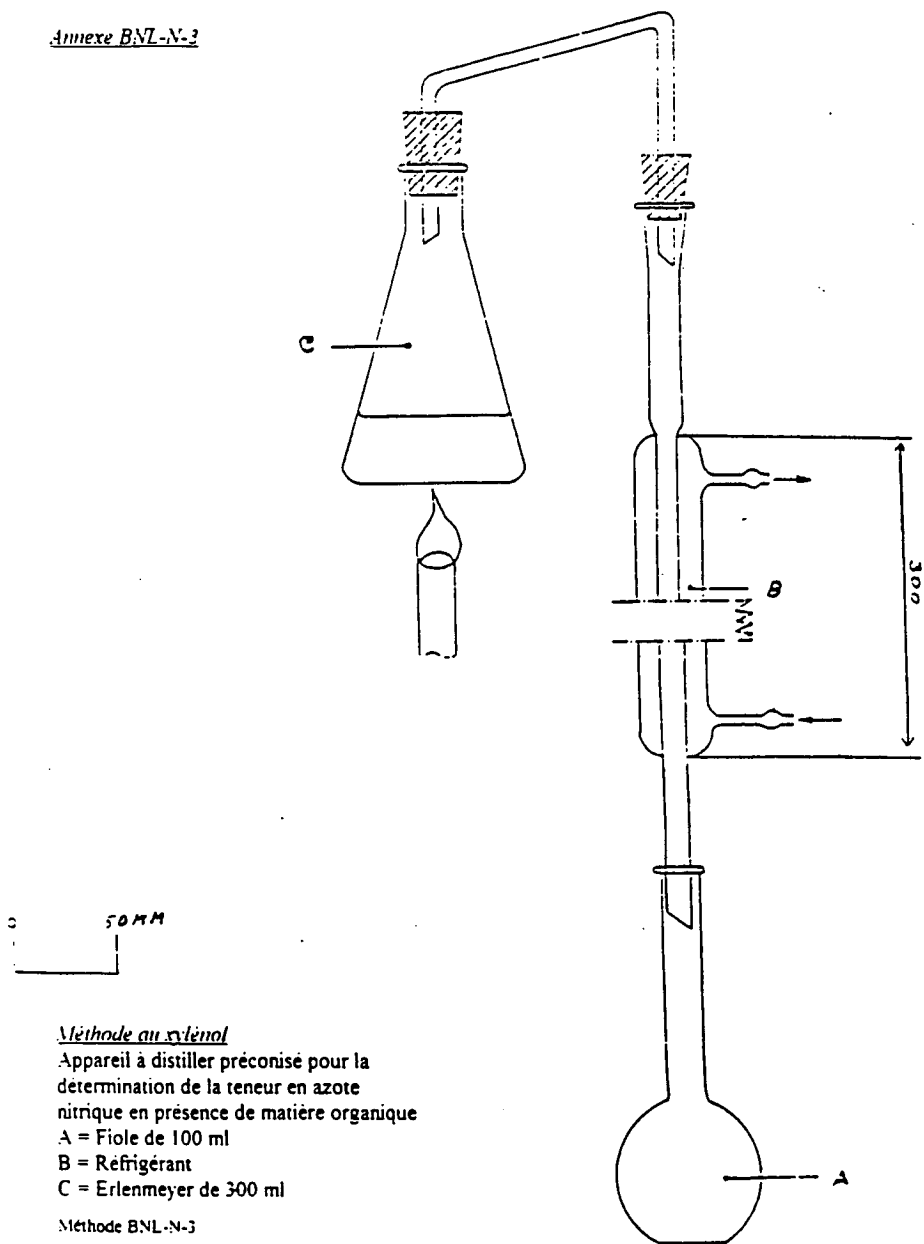
## 8. Observations

8.1. Lorsque la partie aliquote à introduire dans l'erenmeyer à l'aide d'une pipette renferme plus de 2 mg de chlore (Cl), prélever à la pipette 5 ml au lieu de 10 ml, ajouter 5 ml d'acétate d'argent saturé dans l'eau, agiter et poursuivre comme décrit au mode opératoire à partir de l'addition de 2 ml de réactif au xylénol.

8.2. Dans des cas exceptionnels, la matière destinée à l'analyse peut renfermer des nitrites. Dans de pareils cas, ajouter par mg de nitrite, 1 ml de solution fraîchement préparée de sulfamate d'ammonium à 1 % (quelques minutes avant l'addition d'acide sulfurique). Le volume total de la partie aliquote prélevée à l'aide d'une pipette additionnée de la solution de sulfamate et comportant éventuellement l'eau et l'acétate d'argent ajoutés, doit toutefois toujours atteindre 10 ml.



- 8.3. Le réactif (3.1.) peut également être préparé comme solution à 5 % dans l'acide acétique glacial. Ce réactif se prépare rapidement et se conserve bien (trois semaines); dans ce cas apporter cependant les modifications suivantes au mode opératoire:
- a) prélever 1 ml de réactif (3.1.) et 1 ml d'eau au lieu de 2 ml de réactif (3.1.);
  - b) recueillir le distillat dans 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$  au lieu de 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.3.);
  - c) le volume du distillat doit atteindre assez exactement 50 ml. A cette fin recueillir de préférence le distillat dans un vase cylindrique gradué.
-

Annexe BNL-N-3Méthode au xylénol

Appareil à distiller préconisé pour la  
détermination de la teneur en azote  
nitrique en présence de matière organique

A = Fiole de 100 ml

B = Réfrigérant

C = Erlenmeyer de 300 ml

Méthode BNL-N-3

**Méthode BNL-N-4:****Détermination de la teneur en azote total en présence de nitrates et de matières organiques****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote total en présence de nitrates et de matières organiques dans tous les produits mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'azote nitrique est réduit à l'état d'azote ammoniacal par le fer en poudre et l'acide sulfurique dilué. L'azote organique est également transformé en azote ammoniacal par minéralisation avec l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur. La totalité de l'azote présent sous forme d'azote ammoniacal est entraînée par distillation après addition d'un excès de solution d'hydroxyde de sodium et recueillie dans une quantité connue d'acide sulfurique titré en excès. L'excès d'acide est titré en retour avec une solution d'hydroxyde de sodium de molarité déterminée.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Acide sulfurique,  $c(1/2H_2SO_4) = 36 \text{ mol/l}$ ;  $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$
- 3.2. Solution d'acide sulfurique,  $c(1/2H_2SO_4) = 18 \text{ mol/l}$   
Ajouter à 500 ml d'eau 500 ml d'acide sulfurique (3.1.), mélanger et laisser refroidir
- 3.3. Sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ) ou sulfate de sodium anhydre ( $Na_2SO_4$ )
- 3.4. Fer (Fe) en poudre, réduit à l'hydrogène
- 3.5. Billes de verre
- 3.6. Pierre ponce lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée ensuite
- 3.7. Oxyde de cuivre ( $CuO$ ) ou sulfate de cuivre ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )
- 3.8. Anti-mousse

- 3.9. Zinc (Zn) en granulés
- 3.10. Solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir, porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger.
- 3.11. Acide sulfurique, solution titrée,  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$
- 3.12. Acide sulfurique, solution titrée,  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$
- 3.13. Solution d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates), solution titrée,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$
- 3.14. Solution d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates), solution titrée,  $c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$
- 3.15. Indicateur, solution
- 3.15.1. Indicateur mixte  
Dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.13.), porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger. Dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau. Mélanger un volume de la solution de rouge de méthyle avec deux volumes de la solution de bleu de méthylène. Cet indicateur est violet en milieu acide, gris pour un pH 5,4 et vert en milieu alcalin.
- 3.15.2. Solution de rouge de méthyle  
Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 96 % (v/v), porter à 100 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.
- 3.16. Papier toumesol rouge
- 3.17. Saccharose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )
- 3.18. Nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ )
- 3.19. Acétanilide ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ )

#### 4. Appareillage

- 4.1. Appareils permettant de réaliser les opérations de minéralisation, de distillation et de titrage selon Kjeldahl (p.ex. appareils tels que décrits pour la méthode 2.1. de la directive 77/535/CEE, J.O. No L 213 du 22.8.77)
- 4.2. Ballons Kjeldahl d'environ 700 ml
- 4.3. Bain-marie bouillant

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Minéralisation

Peser à 1 mg près une quantité de l'échantillon à analyser contenant au maximum 1g de matières organiques et au maximum 200 mg d'azote. Introduire la prise d'essai dans un ballon Kjeldahl (4.2.). Ajouter 10 g de fer en poudre (3.4.) et 25 ml d'eau et laisser reposer pendant une demi-heure en agitant de temps en temps à la main. Ajouter ensuite 90 ml d'acide sulfurique (3.2.) et laisser reposer au moins une demi-heure en agitant de temps en temps à la main jusqu'au moment où un dégagement visible d'hydrogène ne se produit plus. Placer le ballon dans un bain-marie bouillant (4.3.) jusqu'à la cessation du dégagement d'hydrogène; agiter entre-temps régulièrement. Ajouter quelques billes de verre (3.5.) et laisser évaporer la majeure partie de l'eau sur flamme vive. Ajouter ensuite 10 à 15 g de sulfate de potassium ou de sulfate de sodium anhydre (3.3.), 0,3 à 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 0,95 à 1,25 g de sulfate de cuivre (3.7.) et 20 ml d'acide sulfurique (3.1.) et mélanger. Chauffer, en agitant régulièrement, directement sur flamme vive jusqu'à ce que la solution soit devenue jaune et que la matière organique soit totalement minéralisée. Poursuivre l'ébullition pendant au moins une demi-heure. Laisser refroidir et ajouter 300 ml d'eau, quelques fragments de pierre ponce (3.6.), un peu d'anti-mousse (3.8.) et quelques granules de zinc (3.9.).

##### Observation

*La minéralisation se déroule correctement si les vapeurs d'acide sulfurique se condensent sur la paroi du ballon. Eviter la surchauffe de la paroi et l'adhésion de matières organiques à la paroi.*

## 6.2. Distillation

S'assurer de la dissolution presque complète de tous les sels en chauffant éventuellement au bain-marie bouillant (4.3.). Laisser refroidir. Introduire à la pipette dans le vase dans lequel on recueille le distillat 25 ml d'acide sulfurique (3.11.) (pour les produits pauvres en azote) ou 35 ml d'acide sulfurique (3.12.) (pour les produits riches en azote) en fonction de la teneur prévisible en azote. Ajouter 0,4 ml de l'indicateur mixte ou 5 gouttes de la solution de rouge de méthyle (3.15.). Connecter le vase au réfrigérant de l'appareil à distiller et immerger l'extrémité du réfrigérant au moins 1 cm en-dessous de la surface du liquide. Verser prudemment dans le ballon Kjeldahl 225 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.10.) et raccorder immédiatement le ballon au réfrigérant muni d'une boule à distiller (voir observation 9.1.). Porter le contenu du ballon à ébullition sur flamme vive sur une toile préalablement chauffée au rouge et distiller sur flamme presque vive. Après environ un quart d'heure, la majeure partie de l'ammoniac est distillée. Abaisser à ce moment le vase dans lequel on recueille le distillat de sorte que le tuyau d'écoulement ne plonge plus dans le liquide et poursuivre la distillation jusqu'à ce que le liquide qui passe donne une réaction neutre au papier tournesol rouge (3.16.). En général environ les 4/5 du contenu du ballon seront distillés à ce moment. Si des soubresauts violents se produisent avant la fin de la distillation, opérer comme indiqué à l'observation 9.2.

## 6.3. Titrage

Titre l'excès d'acide sulfurique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.13. ou 3.14.) d'après la molarité de l'acide sulfurique utilisé.

## 6.4. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc (minéralisation, distillation et titrage) avec 1 g de saccharose (3.17.) au lieu de l'échantillon à analyser.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en azote total exprimée en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14}{1000 \cdot m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle

$w_N$  est la teneur en % (m/m) en azote total

$v_0$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.13. ou 3.14.) utilisée pour la détermination à blanc

$v_1$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.13. ou 3.14.) utilisée pour la détermination

$c$  est la molarité en mol/l de la solution d'hydroxyde de sodium (3.13. ou 3.14.)

$m$  est la masse en g de l'échantillon à analyser

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse (minéralisation, distillation et titrage) avec 1 g d'acétanilide (3.19.) additionné d'une part aliquote d'une solution fraîchement préparée de nitrate de sodium (3.18.). Cette part aliquote doit contenir 0,045 à 0,050 g d'azote.

## 9. Observations

9.1. Il est conseillé, afin d'éviter des soubresauts excessifs, d'agiter le ballon à la main après y avoir ajouté la solution d'hydroxyde de sodium (3.10.) et l'avoir placé sur la flamme afin de répartir dans tout le liquide les composés de fer précipités. Agiter à nouveau à la main lorsque les composés de fer se sont quelque peu déposés.

- 9.2. Pour éviter des soubresauts excessifs, on peut également procéder comme suit. Après la fin de la minéralisation, laisser refroidir le ballon et y ajouter 300 ml d'eau. Chauffer, si nécessaire, jusqu'à dissolution de tous les sels d'ammonium. Transvaser ensuite quantitativement dans un ballon jaugé de 500 ml, laisser refroidir, porter au volume de 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer si nécessaire. Introduire à la pipette 250 ml dans un ballon de distillation.

Ajouter successivement 50 ml d'eau, quelques fragments de pierre ponce (3.6.), un peu d'anti-mousse (3.8.) et quelques granulés de zinc (3.9.).

Ajouter avec précaution 115 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.10.) et raccorder immédiatement le ballon à l'appareil de distillation. Poursuivre comme décrit au point 6.2. à partir de "Porter le contenu du ballon à ébullition sur flamme vive etc.".

---



**Méthode BNL-N-5 :**

**Détermination de la teneur en azote uréique (plus de 3 %) en présence de matières organiques**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote uréique dans tous les produits contenant plus de 3 % d'azote uréique et ne contenant pas de composés de l'urée et mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation. Pour l'engrais urée, on peut se référer à la méthode 2.3.3. de la directive 77/535/CEE, J.O. No L 213 du 22.8.77.

**2. Principe**

L'urée forme avec le xanthydrool un composé insoluble. Celui-ci est recueilli sur un filtre, séché et pesé. Le biuret est précipité et déterminé simultanément.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à 100 %,  $\rho_{20} = 1.05 \text{ g/ml}$
- 3.2. Solution de xanthydrool à 5 % (m/v),  $c(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2) \approx 0,25 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 5 g de xanthydrool dans 100 ml d'éthanol à 96 % (v/v) ou dans 100 ml de méthanol (3.3.). Si la solution est conservée à basse température et à l'abri de la lumière et de l'air, elle a une stabilité de trois mois.
- 3.3. Ethanol à 96 % (v/v) ou méthanol
- 3.4. Solution Carrez I  
Dissoudre dans l'eau 21,9 g d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et 3 g d'acide acétique (3.1.), porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger.
- 3.5. Solution Carrez II  
Dissoudre dans l'eau 10,6 g de ferrocyanure de potassium ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger.
- 3.6. Poudre de charbon actif
- 3.7. Urée ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )

**4. Appareillage**

- 4.1. Creusets filtrants, diamètre des pores 10-16  $\mu\text{m}$  (ISO P 16)
- 4.2. Etuve électrique réglée à 130° C
- 4.3. Agitateur rotatif (culbuteur) réglable à 35 à 40 tours par minute
- 4.4. Trompe à eau

**5. Préparation de l'échantillon à analyser**

Voir Chapitre I.

**6. Mode opératoire****6.1. Dosage de l'azote**

Peser à 1 mg près une quantité de l'échantillon à analyser contenant au maximum 450 mg d'azote uréique (voir aussi l'observation 9.5). Introduire la prise d'essai dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter 1 g de charbon actif (3.6.) et 400 ml d'eau et mélanger. Ajouter 5 ml de la solution Carrez I (3.4.) et agiter à la main. Ajouter ensuite 5 ml de la solution Carrez II (3.5.), agiter encore à la main, puis agiter au culbuteur (4.3.) pendant une demi-heure. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer. Introduire à la pipette dans un bécher de 100 ml une quantité de filtrat limpide ne contenant pas plus de 9 mg d'azote uréique.

**Observation**

*Cette quantité ne peut pas dépasser 20 ml.*

Ajouter au besoin de l'eau jusqu'à obtention d'un volume de 20 ml. Ajouter 40 ml d'acide acétique (3.1.) et, en agitant à la baguette, goutte à goutte, 10 ml de la solution de xanthyrol (3.2.). Agiter encore 1 à 2 minutes à la baguette jusqu'à la formation d'un précipité. Laisser le bécher reposer une nuit. En aidant la filtration avec la trompe à eau (4.4.), transférer le précipité avec une quantité aussi faible que possible d'éthanol (3.3) dans un creuset filtrant (4.1.) préalablement séché à 130° C et taré après refroidissement et laver trois fois avec 5 ml d'éthanol (3.3.).

Observation

*N'établir qu'un vide peu poussé pendant la filtration. Il n'est pas nécessaire d'éliminer quantitativement l'acide acétique.*

Sécher le précipité pendant une heure à 130° C Laisser refroidir dans un exsiccateur et peser ensuite rapidement.

## 6.2. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, l'échantillon à analyser étant remplacé par de l'eau.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en azote uréique exprimée en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(w_1 - w_0) \cdot 28 \cdot v_e}{420,4 \cdot v_e \cdot m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle

$w_N$  est la teneur en % (m/m) en azote uréique

$w_1$  est la masse en g du précipité de la détermination

$w_0$  est la masse en g du précipité de la détermination à blanc

$v_e$  est le volume en ml de la solution destinée à l'extraction

$v_e$  est le volume en ml de la quantité de filtrat traité

$m$  est la masse en g de l'échantillon à analyser

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse avec une part aliquote d'une solution d'urée fraîchement préparée (3.7.) contenant au maximum 9 mg d'azote uréique.

## 9. Observations

- 9.1. Il est parfois nécessaire de doubler les quantités des solutions Carrez I et Carrez II lorsque le filtrat obtenu avec les quantités prescrites n'est pas limpide. C'est surtout en présence de protéines qui forment facilement des suspensions colloïdales dans l'eau et/ou en présence de composés colorés (p.e. farine de sang) que la quantité de 1 g de charbon actif est insuffisante et qu'il est nécessaire d'en ajouter 1,5 g.
  - 9.2. L'azote cyanamidé ne gêne pas le dosage. Il faut cependant éviter que la préparation de la solution prenne trop de temps ou que les solutions aqueuses reposent plus longtemps que nécessaire. Dans ces cas, une transformation graduelle de cyanamide en urée peut se produire.
  - 9.3. Pendant la précipitation de l'urée au moyen du réactif au xanthydro, il est indispensable de maintenir le rapport solution aqueuse : acide acétique à 20 : 40.
  - 9.4. Lorsque le précipité ne s'est pas encore formé après l'addition lente et graduelle du réactif au xanthydro ou ne se forme pas immédiatement après, la détermination doit être recommencée. Utiliser dans ce cas 10 ml d'une solution à 10 % de xanthydro dans le méthanol ou l'éthanol.
  - 9.5. Dans les cas où la concentration en azote uréique est élevée et, en tout cas, lorsque l'échantillon contient plus de 9 % d'azote uréique, il est à recommander de prélever au moins 10 ml du filtrat, d'ajouter 10 ml d'eau et 40 ml d'acide acétique et d'effectuer la précipitation avec 10 ml d'une solution de xanthydro à 10 %. Lorsque l'échantillon contient plus de 18 % d'azote uréique, effectuer une dilution intermédiaire appropriée. En tenir compte lors du calcul de la teneur en azote uréique.
-

**Méthode BNL-N-6:****Détermination de la teneur en azote uréique (jusque 3 %) en présence de matières organiques****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote uréique dans tous les produits ne contenant pas plus de 3 % d'azote uréique, et exempt de composés d'urée et qui sont mentionnés à l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'urée est transformée en ammoniac à l'aide d'uréase. L'ammoniac libéré réagit avec une quantité connue d'acide chlorhydrique titré en excès. L'excès d'acide chlorhydrique est titré en retour avec une solution d'hydroxyde de sodium de molarité déterminée.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$** 

Diluer 500 ml d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ) avec de l'eau jusqu'à l'obtention de 1 litre.

**3.2. Solution saturée d'hydroxyde de baryum**

Peser 100 g d'hydroxyde de baryum ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et ajouter 1 litre d'eau. Porter le mélange à ébullition pendant quelques minutes sous agitation constante. Laisser refroidir.

**3.3. Solution de carbonate de sodium,  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 0,95 \text{ mol/l}$** 

Dissoudre 100 g de carbonate de sodium dans 1 litre d'eau.

**3.4. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$** 

Diluer 330 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (3.1) avec de l'eau jusqu'à l'obtention de 1 litre.

**3.5. Solution titrée d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates),  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$**

3.6. Solution titrée d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

3.7. Suspension d'uréase

Suspendre 0,5 g d'uréase active dans 100 ml d'eau. Porter le pH à 5,4 avec une solution d'acide chlorhydrique (3.6) et un pH-mètre. Utiliser à cet effet de l'uréase lyophilisée (EC 3.5.1.5.) avec une activité spécifique de 5 U/mg. Contrôler l'activité de l'uréase à l'aide d'une solution d'urée.

3.8. Indicateur

Dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.5.), porter à 1 l avec de l'eau et mélanger. Dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau. Mélanger 1 volume de la solution de rouge de méthyle avec 2 volumes de la solution de bleu de méthylène. Cet indicateur est violet en milieu acide, gris pour un pH = 5,4 et vert en milieu alcalin.

3.9. Urée ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ).

#### 4. Appareillage

4.1. Agitateur rotatif réglable à 35 à 40 tours par minute

4.2. Appareil pour la détermination de l'azote uréique (voir méthode CE 2.8.1, figure 7, Journal officiel L 213 du 22 août 1977)

4.3. pH-mètre

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Dosage de l'azote

Peser à 1 mg près 10 g de l'échantillon à analyser et introduire cette quantité dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter 50 ml d'eau, puis 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1.). Agiter à la main et laisser reposer jusqu'à la cessation du dégagement éventuel de dioxyde de carbone. Ajouter ensuite 400 ml d'eau et agiter pendant une demi-heure au moyen de l'agitateur (4.1.). Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.

A l'aide d'une pipette, introduire dans un ballon jaugé de 500 ml une quantité de filtrat ne contenant pas plus de 250 mg d'azote uréique. Pour éliminer les phosphates, ajouter une quantité de solution saturée d'hydroxyde de baryum (3.2.) telle qu'une nouvelle addition n'entraîne plus de précipitation. Éliminer l'excès d'ions baryum (et les ions calcium éventuellement dissous) à l'aide d'une solution de carbonate de sodium (3.3.). Laisser sédimenter et vérifier si la précipitation est complète. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer sur filtre plissé. A l'aide d'une pipette, introduire 50 ml du filtrat dans le vase conique de l'appareil pour la détermination de l'azote uréique.

Acidifier la solution avec l'acide chlorhydrique (3.4) jusqu'à un pH de 3,0 mesuré au pH-mètre (4.3.). Porter ensuite le pH à 5,4 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.5.). Obturer le vase conique au moyen d'un bouchon de caoutchouc perforé, muni d'un entonnoir à robinet et d'un récipient contenant exactement 2 ml d'une solution titrée d'acide chlorhydrique (3.6.).

#### Observation

*Cette opération s'impose pour éviter les pertes d'ammoniac durant la transformation à l'aide de l'uréase.*

Introduire par l'entonnoir 20 ml de la suspension d'uréase (3.7.) et laisser reposer pendant 1 heure à 20° C – 25° C. Introduire ensuite à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique (3.6.) dans l'entonnoir, laisser couler dans la solution et rincer avec un peu d'eau. Transférer également quantitativement le contenu du récipient dans le ballon. Titrer l'excès d'acide au moyen de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (3.5.) jusqu'à obtention d'un pH de 5,4 mesuré au pH-mètre (4.3.).

## 6.2. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, l'échantillon à analyser étant remplacé par de l'eau.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en azote uréique exprimée en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14 \cdot v_{e1} \cdot v_{a2}}{1000 \cdot v_{e1} \cdot v_{a2} \cdot m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle

$w_N$  est la teneur en azote uréique en pour cent (m/m)

$v_0$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.5.) utilisée pour la détermination à blanc

$v_1$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.5.) utilisée pour la détermination

$c$  est la concentration en mol/l de la solution d'hydroxyde de sodium (3.5.)

$v_{e1}$  est le volume en ml de la solution destinée à l'extraction

$v_{a2}$  est le volume en ml de la solution après traitement avec une solution d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium

$v_{e1}$  est le volume en ml de la part aliquote de la solution destinée à l'extraction

$v_{a2}$  est le volume en ml de la part aliquote introduite à l'aide d'une pipette dans le ballon conique

$m$  est la masse en g de l'échantillon à analyser

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse avec une part aliquote d'une solution d'urée (3.9.) fraîchement préparée contenant approximativement la même quantité d'azote uréique que la quantité de filtrat traitée.



**9. Observations**

- 9.1. Après précipitation par les solutions d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium, il convient de porter la solution le plus rapidement possible à 500 ml, de la filtrer et de l'ajuster au pH exact.
  
  - 9.2. La titration peut également s'effectuer au moyen de 0,4 ml d'indicateur (3.8.) mais le point de virage est alors plus difficile à observer.
-

**Méthode BNL-N-7:****Détermination de la teneur en azote organique soluble par la pepsine en milieu chlorhydrique****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote organique soluble par la pepsine en milieu chlorhydrique dans la farine de poisson, la farine animale, la farine de plumes, la poudre d'os, les déchets de laine, la poudre de cuir, les sous-produits du traitement des peaux, la galalithe en poudre, la poudre de corne et d'autres produits d'origine animale.

**2. Principe**

L'échantillon est soumis à l'action de la pepsine en milieu chlorhydrique.

L'azote organique solubilisé est déterminé dans le filtrat selon la méthode BNL-N-1.

**3. Réactifs et accessoires**

3.1. Pepsine EC 3.4.23.1, activité spécifique: au moins 2.500 U/g.

3.2. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 7,5 \text{ mol/l}$

Diluer 625 ml d'acide chlorhydrique ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ) avec de l'eau jusqu'à l'obtention de 1 litre.

3.3. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 0,075 \text{ mol/l}$

Diluer 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (3.2.) avec de l'eau jusqu'à l'obtention de 1 litre.

3.4. Solution fraîchement préparée à 0,02 % de pepsine dans l'acide chlorhydrique (m/v)

Dissoudre 0,02 g de pepsine dans 100 ml d'acide chlorhydrique (3.3.).

3.5. Antimousse

3.6. Réactifs nécessaires pour l'exécution de la méthode BNL-N-1

#### 4. Appareillage

- 4.1. Appareil à distiller (cf. BNL-N-1)
- 4.2. Ballon jaugé de 500 ml
- 4.3. Bain d'eau ou étuve d'incubation réglée à  $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

#### 5. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

L'échantillon destiné à l'analyse doit être mélangé très soigneusement si :

- l'échantillon répond aux exigences réglementaires de finesse (au moins 70 % au tamis à ouvertures de 1 mm et au moins 90 % au tamis de 2 mm) ;
- l'échantillon de déchets de laine ou de sous-produits du traitement de peaux (produits pour lesquels aucune exigence réglementaire de finesse n'est fixée) passe pour au moins 90 % au tamis à ouvertures de 2 mm.

Dans les autres cas, l'échantillon entier doit, selon sa nature, être coupé en très petits fragments et/ou dégraissé et/ou soumis à une prédessiccation, afin de pouvoir procéder à la mouture et de pouvoir le faire passer si possible au tamis à ouvertures de 2 mm.

L'échantillon très soigneusement mélangé est conservé en flacon sec et hermétique. Effectuer les opérations susmentionnées aussi rapidement que possible après l'ouverture de l'emballage.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Extraction

Peser à 1 mg près 2g de l'échantillon à analyser dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter 450 ml de la solution de pepsine chlorhydrique (3.4.) chauffée à  $40^{\circ}\text{C}$  et agiter de manière à éviter la formation de grumeaux. La valeur du pH de la suspension doit être inférieure à 1,7 au début de la détermination. Placer le ballon jaugé dans un bain d'eau ou une étuve à incubation à  $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  (4.3.). Agiter le contenu du flacon à la main après 8 heures, 24 heures et 32 heures. Après 48 heures, ajouter 15 ml d'acide chlorhydrique (3.2.), refroidir le contenu du ballon à  $20^{\circ}\text{C}$ , porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer sur filtre plissé.

### 6.2. Dosage de l'azote

Introduire à la pipette dans un ballon Kjeldahl une part aliquote du filtrat (p.e. 250 ml), ajouter quelques billes de verre et les réactifs nécessaires à la minéralisation (voir BNL-N-1) et chauffer. Maintenir la solution à vive ébullition et, si une quantité importante de mousse se forme, y ajouter quelques gouttes d'antimousse (3.5). Lorsque la plus grande partie de l'eau est évaporée, éliminer le restant d'eau avec précaution en modérant le chauffage. Laisser refroidir et procéder à la distillation et à la titration comme décrit à la méthode BNL-N-1.

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc avec les mêmes quantités de pepsine et d'acide chlorhydrique que pour la détermination de l'échantillon à analyser, toutefois sans ce dernier.

## 7. Calcul

Calculer le taux d'azote organique soluble dans la pepsine chlorhydrique, exprimé en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14 \cdot v_e}{1000 \cdot v_a \cdot m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle

- $w_N$  est la teneur en %N en azote organique soluble dans la pepsine chlorhydrique
  - $v_0$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage dans la détermination à blanc selon BNL-N-1 (3.9. ou 3.10.)
  - $v_1$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.9. ou 3.10.) utilisée pour le titrage selon BNL-N-1 (3.9. ou 3.10.)
  - $c$  est la molarité (mol/l) de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage selon BNL-N-1 (3.9. ou 3.10.)
  - $v_e$  est le volume en ml de la solution destinée à l'extraction
  - $v_a$  est le volume en ml de la part aliquote du filtrat
  - $m$  est la masse en g de l'échantillon à analyser.
-

**Méthode BNL-N-8 :**

**Détermination de la teneur en azote présent simultanément sous diverses formes, en présence de matières organiques**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote total et en autres composés azotés présents. Elle s'applique à tous les produits contenant de l'azote sous forme ammoniacale, nitrique, uréique, cyanamidée et organique et mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'azote total, l'azote ammoniacal, l'azote nitrique et l'azote uréique sont déterminés selon les méthodes BNL-N-1 à BNL-N-6.

L'azote cyanamidé est déterminé selon la méthode CEE 2.4.

L'azote organique est déterminé par le calcul de la différence entre l'azote total et les autres formes d'azote présentes.

Un test qualitatif selon BNL-N-O peut être effectué préalablement pour détecter la présence d'azote ammoniacal, nitrique ou uréique.

**3. Réactifs et accessoires**

Voir méthodes BNL-N-0 à BNL-N-6 et CEE 2.4.

**4. Appareillage**

Voir méthodes BNL-N-0 à BNL-N-6 et CEE 2.4.

**5. Mode opératoire****5.1. Azote total**

- a. En l'absence d'azote nitrique : détermination selon la méthode BNL-N-1.
- b. En présence d'azote nitrique : détermination selon la méthode BNL-N-4.

**5.2. Azote ammoniacal**

Détermination selon la méthode BNL-N-2.

- 5.3. Azote nitrique  
Détermination selon la méthode BNL-N-3.
- 5.4. Azote uréique  
Détermination selon la méthode BNL-N-5 ou BNL-N-6.
- 5.5. Azote cyanamidé  
Détermination selon la méthode CEE 2.4.
- 5.6. Azote organique  
Détermination par le calcul de la différence entre l'azote total et la somme des autres formes d'azote présentes 5.1. - (5.2. + 5.3. + 5.4. + 5.5.)
-

**Méthode BNL-N-9****Détermination de la teneur en azote uréique et/ou ammoniacal en présence de produits de condensation aldéhyde urée****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote uréique et/ou ammoniacal dans les produits contenant des condensats aldéhyde urée et mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'urée et les sels ammoniacaux éventuellement présents sont dissous dans l'eau. Dans le filtrat, l'urée est hydrolysée quantitativement en ammoniac à l'aide de l'uréase. Après alcalinisation, l'ammoniac formé et l'ammoniac préexistant sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans un volume connu d'acide sulfurique titré en excès. L'excès d'acide est titré en retour avec une solution d'hydroxyde de sodium de molarité déterminée.

L'azote ammoniacal préexistant est déterminé de la même façon, mais sans addition d'uréase.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Solution titrée d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates),  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$  ou  $0,25 \text{ mol/l}$
- 3.2. Sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  ;  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ )
- 3.3. Antimousse (par exemple, 2-octanol)
- 3.4. Uréase lyophilisée d'une activité spécifique de  $5 \text{ U/mg}$ .  
Contrôler l'activité à l'aide d'une solution d'urée.

- 3.5. Solution titrée d'acide sulfurique,  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$  ou  $0,1 \text{ mol/l}$
- 3.6. Solution saturée de carbonate de potassium  
Ajouter 100 ml d'eau à 100 g de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) et chauffer le mélange sous agitation constante jusqu'à l'ébullition du liquide pendant quelques minutes. Laisser refroidir et filtrer.
- 3.7. Indicateur
- 3.7.1. Indicateur mixte  
Dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$  (3.1), porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger. Dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau. Mélanger un volume de la solution de rouge de méthyle avec deux volumes de la solution de bleu de méthylène. Cet indicateur est violet en solution acide, gris pour un pH 5,4 et vert en solution alcaline.
- 3.7.2. Solution de rouge de méthyle  
Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 96 % (v/v), porter à 100 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.
- 3.8. Urée ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )
- 3.9. Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )
- 3.10. Solution tampon phosphate, pH 8  
Dissoudre 27,23 g de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans 1 litre d'eau. Mélanger 250 ml de cette solution avec 490 ml de la solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$  (3.1.), porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger. Contrôler le pH à l'aide d'un pH-mètre (4.4.).



#### 4. Appareillage

- 4.1. Appareil d'entraînement de l'air (cf. J.O. de la CEE n° L 213/45 du 22.08.1977 méthode 2.6.1. point 5.2)

L'appareil est constitué d'un récipient rodé de forme spéciale A, muni d'un col latéral obturable, d'un tube de raccordement avec boule de sécurité, d'un tube perpendiculaire d'arrivée d'air C et d'un absorbeur B avec tube d'arrivée d'air D. Les tubes peuvent être raccordés au récipient au moyen d'un simple bouchon en caoutchouc perforé. La forme des extrémités inférieures des tubes d'arrivée d'air est importante parce que les bulles de gaz doivent être parfaitement réparties dans les solutions contenues dans le récipient de distillation et l'absorbeur. Le meilleur dispositif est constitué de petites pièces fongiformes d'un diamètre extérieur de 20 mm, pourvues à leur extrémité de six ouvertures d'un mm de diamètre.

- 4.2. Débitmètre

- 4.3. Agitateur mécanique rotatif réglé à 35 à 40 rotations par minute

- 4.4. pH-mètre

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

- 6.1. Détermination de l'azote uréique et ammoniacal

Peser à 0,001 g près 10 g de l'échantillon analyser et l'introduire dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter 400 ml d'eau et agiter à l'aide de l'agitateur rotatif (4.3.) pendant 30 minutes. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer sur un filtre plissé. Introduire à la pipette dans le flacon récepteur B 20,0 ml d'acide sulfurique,  $c(1/2H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/l}$  (3.5.). Ajouter 0,4 ml de l'indicateur mixte ou 5 gouttes de la solution de rouge de méthyle et suffisamment d'eau pour que le niveau du liquide se situe à environ 5 cm au-dessus des ouvertures du tube d'arrivée d'air D.

Introduire à la pipette dans le récipient A une quantité de filtrat contenant au maximum 50 mg d'azote uréique et porter si nécessaire à environ 100 ml avec de l'eau.

Observation

*La quantité de filtrat prélevée à la pipette ne peut pas dépasser 100 ml.*

Porter la solution au moyen d'un pH-mètre (4.4.) à pH 7 en ajoutant goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium (3.1.) de concentration adéquate. Ajouter 1 g de sel disodique d'E.D.T.A. (3.2.), quelques gouttes d'antimousse (3.3.), 25 ml de la solution tampon phosphate (3.10.) et environ 200 mg d'uréase (3.4.). Raccorder immédiatement le récipient A au reste de l'appareillage.

Laisser la réaction se développer durant 2 heures à température ambiante en faisant traverser le milieu par un lent courant d'air. Ajouter ensuite par le tube latéral du récipient A 40 ml de la solution saturée de carbonate de potassium (3.6.). Entraîner pendant 4 heures l'ammoniac contenu dans le liquide du récipient A au moyen d'un courant d'air puissant et le recueillir dans la solution d'acide sulfurique du flacon récepteur B.

Observation

*Régler la vitesse du courant d'air à l'aide d'un débitmètre (4.2.) à environ 3 litres/minute. L'air doit être préalablement purifié dans 2 flacons-laveurs contenant respectivement une solution d'acide sulfurique (3.5.) et une solution d'hydroxyde de sodium (3.1.).*

Au lieu d'un courant d'air puissant, on peut également utiliser une trompe à eau pour recueillir l'ammoniac dans la solution d'acide sulfurique dans le flacon B. Prendre dans ce cas une fiole à vide pour le flacon B.

Contrôler avec du papier indicateur le passage quantitatif de l'ammoniac dans la solution d'acide sulfurique. A la fin de la distillation, laver l'extrémité du tube d'arrivée d'air D et la paroi du flacon récepteur B avec un peu d'eau.

Titrer l'excès d'acide avec la solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$  (3.1.).

## 6.2. Détermination de l'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal est déterminé selon le même procédé que celui décrit au point 6.1., mais sans traitement à l'uréase. Si la teneur en ammonium est très faible, il est à recommander de n'introduire à la pipette que 10 ou 25 ml d'acide sulfurique  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$  (3.5.) dans le ballon récepteur et de procéder à la titration avec de l'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$  (3.1.).

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, l'échantillon à analyser étant remplacé par de l'eau.

## 7. Calcul

Calculer respectivement la teneur en azote uréique et ammoniacal et la teneur en azote ammoniacal et exprimer la teneur dans les deux cas en pourcentage en masse d'azote (% N) selon la formule suivante :

$$w_N = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14 \cdot v_a}{1000 \cdot v_a \cdot m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle

- $w_N$  est respectivement la teneur en azote uréique et ammoniacal en % (m/m) si le procédé 6.1 est appliqué ou la teneur en azote ammoniacal en % (m/m) si le procédé 6.2 est appliqué
- $v_0$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.1) utilisée pour le titrage dans la détermination à blanc
- $v_1$  est le volume en ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.1) utilisée pour le titrage
- $c$  est la concentration en mol/l de la solution d'hydroxyde de sodium
- $v_a$  est le volume en ml de la solution destinée à l'extraction
- $v_a$  est le volume en ml de la quantité de filtrat traité
- $m$  est la masse en g de l'échantillon à analyser.

La teneur en azote uréique peut être déterminée en calculant la différence entre la teneur en azote uréique et ammoniacal et la teneur en azote ammoniacal.

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse avec une solution fraîchement préparée d'urée (3.8.) et de sulfate d'ammonium (3.9.) contenant les deux formes d'azote en quantités correspondant aux quantités attendues dans la partie aliquote de l'échantillon à analyser.

## 9. Observations

9.1. Pour les échantillons à très faible teneur en azote uréique, il est recommandé d'introduire à l'aide d'une pipette dans le ballon récepteur B 10 ou 25 ml de la solution d'acide sulfurique,  $c(1/2H_2SO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$  (3.5.) et d'effectuer un titrage en retour avec une solution d'hydroxyde de sodium,  $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$  (3.1.).

Si une quantité réduite d'azote uréique est présente conjointement à un excès important d'azote ammoniacal ou si l'on souhaite déterminer uniquement l'azote uréique, il est recommandé d'éliminer d'abord l'ammoniac dans la solution alcalinisée à l'aide d'une solution de carbonate de potassium (3.6.). Porter ensuite la solution à pH 8 et hydrolyser ensuite l'urée à l'aide de l'uréase.

9.2. L'hydrolyse enzymatique s'effectue à pH 8 afin d'éviter une hydrolyse éventuelle des produits de condensation aldéhyde urée en urée dans un milieu acide.

9.3. On ajoute de l'EDTA sodique afin d'éliminer l'influence perturbatrice des métaux lourds sur l'activité enzymatique.

---

**Méthode BNL-N-10 :**  
**Détermination qualitative d'ureaform (formaldéhyde-urée) et de l'isobutylidènediurée**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination qualitative d'ureaform (formaldéhyde-urée) et/ou d'isobutylidènediurée dans les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

La formaldéhyde-urée et l'isobutylidènediurée sont hydrolysées en milieu acide phosphorique. L'aldéhyde libéré est distillé et précipité dans le distillat sous forme de dinitrophénylhydrazone. Le précipité est dissous et identifié par chromatographie sur couche mince.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Acide ortho-phosphorique ( $H_3PO_4$ ), env. 85 % ( $\rho_{20} = 1,71$  g/ml)
- 3.2. Solution saturée de 2,4-dinitrophénylhydrazine dans de l'acide chlorhydrique dilué  
En agitant, ajouter le 2,4-dinitrophénylhydrazine à l'acide chlorhydrique,  $c(HCl) = 1$  mol/l, jusqu'à ce qu'une nouvelle adjonction ne se dissolve plus.  
Filtrer après 1 heure la solution saturée
- 3.3. Plaque pour chromatographie en couche mince (200 x 250 mm) garnie de gel de silice comme absorbant, épaisseur 0,25 mm  
Conserver les plaques à l'air
- 3.4. n-Hexane ( $C_6H_{14}$ )
- 3.5. Ether diéthylique ( $C_2H_5OC_2H_5$ ), exempt d'alcool
- 3.6. Ethanol ( $C_2H_5OH$ ), 98 % (v/v)
- 3.7. Formaldéhyde (HCHO), env. 35 % ( $\rho_{20} = 1,08$  g/ml)
- 3.8. Isobutyraldéhyde ( $(CH_3)_2CHCHO$ )

- 3.9. Solution de formaldéhydedinitrophénylhydrazone, env. 0,5 % dans l'éthanol  
Ajouter quelques ml de formaldéhyde (3.7.) à environ 50 ml de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (3.2.). Filtrer le précipité formé sur un creuset filtrant (4.2.) et laver le précipité à l'eau. Dissoudre le précipité dans suffisamment d'éthanol (3.6.) pour obtenir une solution env. 0,5 %
- 3.10. Solution d'isobutyraldéhydedinitrophénylhydrazone, env. 0,5 % dans l'éthanol  
Ajouter quelques ml d'isobutyraldéhyde (3.8.) à environ 50 ml de solution de 2,4 dinitrophénylhydrazine (3.2.). Filtrer le précipité formé sur le creuset filtrant (4.2.) et laver le précipité à l'eau. Dissoudre le précipité dans suffisamment d'éthanol (3.6.) pour obtenir une solution env. 0,5 %

#### 4. Appareillage

- 4.1. Appareil de distillation, formé d'un ballon à deux cols de 250 ml, auquel est adapté un entonnoir à robinet et un réfrigérant
- 4.2. Creusets filtrants en verre (diamètre des pores 10-16  $\mu\text{m}$ , porosité 4)
- 4.3. Cuve pour chromatographie sur couche mince
- 4.4. Micropipettes de 2  $\mu\text{l}$ .

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

Peser 100 à 200 mg d'échantillon à analyser et introduire la prise d'essai dans le ballon de l'appareil de distillation (4.1.). Ajouter environ 50 ml d'eau et 15 ml d'acide ortho-phosphorique (3.1.). Agiter et chauffer le ballon. Recueillir le distillat dans 50 ml de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (3.2.). Veiller à ce que l'extrémité du réfrigérant plonge dans le liquide du vase où l'on recueille le distillat. Assurer un volume constant dans le ballon de distillation en ajoutant goutte à goutte de l'eau. Arrêter la distillation après avoir distillé 200 ml. Filtrer le précipité formé dans un creuset filtrant (4.2.) et laver à l'eau. Dissoudre le précipité dans suffisamment d'éthanol (3.6.) pour obtenir une solution environ 0,5 %.

Déposer 2  $\mu$ l de cette solution, 2  $\mu$ l de la solution de formaldéhydedinitrophénylhydrazone (3.9.) et 2  $\mu$ l de solution d'isobutyraldéhydedinitrophényldrazone (3.10.) sur une plaque pour chromatographie sur couche mince (3.3.). Développer la plaque avec un mélange de n-hexane/éther 80 : 20 dans la cuve pour chromatographie sur couche mince (4.3.). Après environ 30 minutes, comparer la valeur du Rf de l'échantillon à analyser à celle des dérivés d'aldéhyde, à savoir env. 0,32 pour le dérivé de formaldéhyde et env. 0,56 pour le dérivé d'isobutyraldéhyde.

Remarque

*Il n'est pas nécessaire de saturer au préalable la cuve avec un éluant. Les taches sont visibles sans traitement à l'aide d'un réactif coloré.*

**7. Observation**

La crotonylidènediurée n'est pas hydrolysée dans les conditions indiquées et ne peut donc pas être déterminée par son aldéhyde correspondant.

---

**Méthode BN-N-11 :****Détermination qualitative de la crotonylidènediurée****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination qualitative de crotonylidènediurée dans les produits repris dans l'annexe 1- de la Réglementation.

**2. Principe**

En faisant bouillir la crotonylidènediurée avec le p-diméthylaminobenzaldéhyde en milieu chlorhydrique, une couleur brune-rosâtre caractéristique apparaît.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$** 

Diluer 80 ml d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ), en ajoutant de l'eau jusqu'à 1 litre.

**3.2. Solution de p-diméthylaminobenzaldéhyde**

Dissoudre 1,6 g de p-diméthylaminobenzaldéhyde (p-DMAB) dans 100 ml d'éthanol 96 % (v/v) et ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ).

**3.3. Solution saturée de brome dans l'eau (eau de brome)**

Ajouter 100 ml d'eau à 5 g de brome (*TOXIQUE !!*) et agiter énergiquement. Éliminer régulièrement et prudemment la surpression.

**4. Préparation de l'échantillon à analyser**

Voir Chapitre I.



**5. Mode opératoire**

Dissoudre environ 100 mg de l'échantillon à analyser dans environ 5 ml d'acide chlorhydrique (3.1.). Chauffer si nécessaire. Si une couleur apparaît, ajouter quelques gouttes d'eau de brome (3.3.) et faire bouillir le liquide. Répéter cette opération jusqu'à la disparition de la couleur.

Ajouter alors environ 5 ml de solution p-DMAB (3.2.) et faire bouillir. En présence de crotonylidènediurée, une couleur brune-rosâtre apparaît après quelques minutes.

**6. Observation**

La présence d'urée ne trouble pas la détermination, puisque l'urée réagit déjà à température ambiante avec le p-diméthylaminobenzaldéhyde pour donner une couleur jaune peu intense.

---

**Méthode BNL-N-12:****Détermination de l'indice d'activité et de la teneur en azote insoluble dans l'eau froide****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de l'indice d'activité et de la teneur en azote insoluble dans l'eau froide, de l'ureaform et des produits qui contiennent de l'ureaform et sont repris dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Extraire l'échantillon d'une part avec de l'eau à 20° C et d'autre part avec une solution tampon phosphate à 100° C. Déterminer dans les deux cas la teneur en azote du résidu selon la méthode BNL-N-1. L'indice d'activité se calcule à partir de ces deux données.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Solution tampon phosphate (pH = 7,5)**

Dissoudre dans l'eau 14,3 g de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et 91,0 g de hydrogénophosphate de potassium ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) et porter à 1 litre avec de l'eau. Homogénéiser et diluer 100 ml de cette solution à 1 litre.

**3.2. Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 96 % (v/v)****3.3. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )****3.4. Auxiliaire de filtration analytique, p.ex. Célite ou produit équivalent.****4. Appareillage****4.1. Bain d'eau bouillante****4.2. Entonnoir conique à tige longue, de 6 cm de diamètre extérieur****4.3. Papier filtre, p.ex. Whatman n° 2 ou équivalent, diamètre 11 cm****4.4. Papier filtre plissé de 15 cm : Whatman n° 2 ou filtre équivalent**

## 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Broyer une partie représentative de l'échantillon final dans un mortier de telle façon que l'échantillon passe à travers un tamis de 850  $\mu\text{m}$ . Veiller à ce que l'échantillon ne soit pas plus finement broyé que nécessaire et qu'il ne se produise pas d'échauffement dans l'échantillon.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Détermination de l'azote insoluble dans l'eau froide

Introduire 1 g d'échantillon à analyser, pesé à 1 mg près, dans un bécher de 50 ml, mouiller avec de l'éthanol (3.2.), ajouter 20 ml d'eau. Laisser macérer 15 minutes à  $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$  en agitant toutes les 5 minutes. Décanter sur un papier filtre (4.3.), placé dans un entonnoir conique à tige longue (4.2.). Laver le résidu 5 fois par décantation avec 20 ml d'eau à  $20^\circ \text{C}$ . Amener enfin tout le résidu sur le filtre et laver jusqu'à obtention de 250 ml de filtrat. Déterminer l'azote dans le résidu selon la méthode BNL-N-1.

### 6.2. Détermination de l'azote insoluble dans l'eau chaude

Peser à 1 mg près une quantité d'échantillon à analyser qui contient 0,12 g d'azote insoluble dans l'eau froide, et l'introduire dans un bécher de 200 ml. S'il s'agit d'engrais composés qui contiennent de l'uréeaform, ajouter environ 0,5 g de carbonate de calcium (3.3.).

A l'aide d'un cylindre gradué, ajouter 100 ml de solution tampon phosphate (3.1.) bouillante, agiter, couvrir le bécher et le placer immédiatement dans un bain d'eau bouillante (4.1.) de telle manière que le niveau du liquide soit plus bas que le niveau de l'eau du bain. Maintenir la température à  $98^\circ \text{C}$  -  $100^\circ \text{C}$ , et remuer toutes les 10 minutes. Après exactement 30 minutes retirer le bécher du bain d'eau et filtrer immédiatement dans un filtre plissé (4.4.).

Arrêter la détermination si la filtration n'est pas terminée après 4 minutes. Recommencer alors la détermination et ajouter tout en remuant 1 g d'auxiliaire de filtration (3.4.) juste avant de retirer le bécher du bain d'eau. Filtrer immédiatement. Amener le résidu quantitativement sur le filtre avec de l'eau bouillante, et laver en utilisant au total 100 ml d'eau bouillante. Veiller à ce que le lavage soit terminé avant que le filtrat ne devienne trouble ou que la température ne descende sous  $60^\circ \text{C}$ .

Déterminer l'azote dans le résidu selon la méthode BNL-N-1.

Observation

*En cas d'adjonction de carbonate de calcium, utiliser 35 ml d'acide sulfurique concentré pour la kjeldahlisation suivant la méthode BNL-N-1.*

## 6.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc suivant les techniques décrites ci-avant en remplaçant l'échantillon à analyser par de l'eau.

## 7. Calcul

Calculer l'indice d'activité en se servant de la formule ci-après :

$$IA = \frac{(\% \text{ azote insol. dans l'eau froide} - \% \text{ azote insoluble dans l'eau chaude})}{\% \text{ azote insoluble dans l'eau froide}} \cdot 100 \%$$

où

IA est l'indice d'activité

Calculer l'azote insoluble dans l'eau froide à l'aide de la formule décrite au point 7 de la méthode BNL-N-1.

---

**Méthode BNL- N-13 :****Détermination de la teneur en azote d'isobutylidènediurée (I.B.D.U.)****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote provenant de l'isobutylidènediurée dans les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation et qui ne contiennent pas d'autres produits de condensation de l'aldéhyde-urée que l'I.B.D.U..

**2. Principe**

L'isobutylidènediurée est hydrolysée en milieu d'acide sulfurique avec formation d'urée et d'isobutyraldéhyde. L'urée ainsi formée est hydrolysée en même temps que l'urée libre initialement présente à l'aide d'uréase et déterminée en tant qu'azote ammoniacal. La teneur en azote I.B.D.U. est déterminée en calculant la différence entre les teneurs en azote uréique total et en azote uréique libre.

**3. Réactifs et accessoires**

3.1. Solution titrée d'acide sulfurique,  $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$  ou  $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0,05 \text{ mol/l}$

3.2. Solution d'acide sulfurique,  $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 18 \text{ mol/l}$

Ajouter prudemment 500 ml d'acide sulfurique ( $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$ ) à 500 ml d'eau, mélanger et refroidir.

3.3. Solution titrée d'hydroxyde de sodium (exempte de carbonates),  $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$  ou  $0,25 \text{ mol/l}$

3.4. Uréase lyophilisée avec une activité spécifique de 5 U/mg

Contrôler l'activité à l'aide d'une solution d'urée.

3.5. Solution tampon phosphate, pH = 7,2

Dissoudre dans l'eau 16 g de monodihydrogénophosphate de potasse ( $KH_2PO_4$ ) et 3 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) et porter à 1 litre avec de l'eau. Ajuster le pH à 7,2 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium (3.3) ou d'acide sulfurique (3.1).

3.6. Oxyde de magnésium (MgO), fraîchement calciné à 400° C - 450° C

3.7. Indicateur, solution de phénolphtaléine  
Dissoudre 10 g de phénolphthaléine dans 1 l d'éthanol 95 % (v/v).

3.8. Solution antimousse à base de silicones

3.9. Solutions d'indicateurs

3.9.1. Indicateur mixte

Dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1,  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  mol/litre, (3.3), porter à 1 litre avec de l'eau et mélanger. Dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau. Mélanger 1 volume de solution de rouge de méthyle à 2 volumes de solution de bleu de méthylène. Cet indicateur est violet en milieu acide, gris à un pH de 5,4 et vert en milieu alcalin.

3.9.2. Solution de rouge de méthyle

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol 96 % (v/v), compléter à 100 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.

3.10. Solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), 2,5 % (m/v)

Dissoudre 25 g de chlorure de calcium dans 1 litre d'eau.

#### 4. Appareillage

4.1. Agitateur rotatif réglable à 35 à 40 tours par minute

4.2. pH-mètre

4.3. Papier filtre de 15 cm plissé, p.ex Whatman n° 2, ou filtre équivalent

4.4. Appareil de distillation comme décrit pour la méthode 2.1. de la directive 77/535/CEE du 22 juin 1977, JO N° L 213 du 22.8.1977

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Dosage de l'azote uréique total, y compris l'azote ammoniacal éventuellement présent

Peser à 1 mg près, 1 g d'échantillon à analyser dans une fiole jaugée de 250 ml. Ajouter 200 ml d'eau, 10 ml de solution d'acide sulfurique (3.2) et une goutte de solution antimousse (3.8). Agiter à l'agitateur rotatif (4.1) durant 1 heure. Porter à 250 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer sur un filtre plissé (4.3).

Introduire à la pipette une partie aliquote du filtrat, ne contenant pas plus de 50 mg d'azote uréique, dans un bécher de 250 ml. Amener la solution à pH 7,2 au moyen d'un pH-mètre (4.2.) avec une solution d'hydroxyde de sodium (3.3.). Transférer quantitativement dans un ballon Kjeldahl et ajouter de l'eau jusqu'à 300 ml environ.

Introduire à la pipette 25 ml d'acide sulfurique (3.1.) dans l'erenmeyer récepteur de l'appareil de distillation, ajouter 0,4 ml de la solution d'indicateur mixte ou 5 gouttes de solution de rouge de méthyle (3.9.) et raccorder l'erenmeyer au réfrigérant.

Ajouter au ballon Kjeldahl 25 ml de la solution tampon phosphate (3.5.), quelques fragments de pierre ponce, 2 gouttes de la solution antimousse (3.8.), 3 gouttes de phénolphthaléine (3.7.) et 0,3 g d'uréase (3.4.). Raccorder immédiatement le ballon à l'appareil de distillation (4.5.) et bien remuer. Laisser agir l'uréase durant deux heures à la température ambiante et agiter de temps en temps. Ensuite introduire 1 ml de solution de chlorure de calcium (3.10.) et suffisamment d'oxyde de magnésium (3.6.) pour que le milieu devienne alcalin (la phénolphthaléine colore la solution en rouge).

Chauffer progressivement le ballon jusqu'à la distillation d'environ 150 ml et recueillir le distillat dans l'erenmeyer récepteur contenant la solution d'acide sulfurique. Titrer l'excès d'acide sulfurique avec la solution d'hydroxyde de sodium (3.3.)

### 6.2. Dosage de l'azote uréique libre, y compris l'azote ammoniacal éventuellement présent

Doser la teneur en azote uréique libre suivant la méthode BNL-N-9.

### 6.3. Essai à blanc

Faire un essai à blanc suivant les techniques analytiques décrites ci-avant, dans les mêmes conditions, mais en remplaçant l'échantillon à analyser par de l'eau.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en azote uréique total, y compris l'azote ammoniacal éventuellement présent, exprimée en pour-cent de masse d'azote (%N) suivant la formule suivante :

$$w_N^1 = \frac{(v_0 - v_1) \cdot c \cdot 14 \cdot v_e}{1000 \cdot m \cdot v_s} \cdot 100 \%$$

où :

- $w_N^1$  la teneur en azote uréique total, y compris l'azote ammoniacal éventuellement présent, en % (m/m)
- $v_0$  le volume de solution d'hydroxide de sodium (3.3.), utilisé pour la titration dans l'essai à blanc
- $v_1$  le volume de la solution d'hydroxide de sodium (3.3.), utilisé pour la titration, en ml
- $c$  la concentration de solution d'hydroxide de sodium, en mol/l
- $v_e$  le volume de la solution d'extraction, en ml
- $v_s$  le volume de l'aliquote de filtrat prélevé, en ml
- $m$  la masse de l'échantillon à analyser, en g

Calculer la teneur en azote uréique libre, y compris l'azote ammoniacal éventuellement présent, ( $w_N^0$ ) suivant le point 7 de la méthode BNL-N-9.

Calculer la teneur en azote de l'isobutylidenediurée ( $w_N$ ) exprimée en pour-cent de masse d'azote (% N) suivant la formule :

$$w_N = w_N^1 - w_N^0$$



**Méthode BNL-N-14:  
Détermination de la teneur en azote libérée après un jour et après dix jours,  
respectivement**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en azote qui se libère après 1 jour et après 10 jours de macération dans l'eau. Cette méthode s'applique à l'urée enrobée de soufre.

**2. Principe**

Placer l'échantillon dans l'eau et agiter régulièrement le mélange. Déterminer l'azote en solution après 1 jour et après 10 jours, respectivement.

**3. Réactifs et accessoires**

Voir la méthode 2.3.3. de la Directive 77/535/CEE (JO n° L 213 du 22 août 1977).

**4. Appareillage**

Voir la méthode 2.3.3. de la Directive 77/535/CEE (JO n° L 213 du 22 août 1977).

**5. Préparation de l'échantillon à analyser**

Voir Chapitre I, point 4.1. (Echantillons finals ne pouvant pas être broyés)

**6. Mode opératoire**

Peser à 10 mg près 10 g d'échantillon à analyser dans un bécher d'une capacité de 2 litres au moins. Ajouter 2 litres d'eau. Agiter pendant 30 secondes avec une baguette de verre et couvrir avec un verre de montre. Après 24 heures agiter à nouveau pendant 30 secondes et introduire à la pipette 100 ml de solution sumageante dans un ballon Kjeldahl.

Déterminer la teneur en azote selon la méthode CEE 2.3.3.

24 heures après le prélèvement de 100 ml, agiter à nouveau 30 secondes. Répéter cette opération chaque jour jusqu'au dixième jour, compté à partir du jour de la mise en solution de l'échantillon. Après l'agitation du dixième jour, introduire de nouveau à la pipette 100 ml de solution sumageante dans un ballon Kjeldahl et déterminer la teneur en azote selon la méthode CEE 2.3.3.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en azote mis en solution après 1 jour de macération dans l'eau en pour-cent de masse (% N), suivant la formule ci-après:

$$w^1_N = \frac{m^1 \cdot v_e}{v^1_e \cdot m_{ech}} \cdot 100 \%$$

où:

$w^1_N$  la teneur en azote mis en solution après 1 jour de macération dans l'eau, en %

$m^1$  la masse exprimée en g d'azote présent dans la partie aliquote de la solution surageante après 1 jour de macération dans l'eau

$v_e$  le volume de la solution d'extraction, en ml

$v^1_e$  le volume de la partie aliquote introduite à la pipette, en ml, après 1 jour de macération dans l'eau

$m_{ech}$  masse de l'échantillon à analyser, en g

Calculer la teneur en azote mis en solution après 10 jours de macération dans l'eau en pour cent de masse (% N), suivant la formule ci-après:

$$w^{10}_N = \left\{ \frac{m^{10} \cdot (v_e - v^1_e) + m^1 \cdot v^{10}_e}{v^{10}_e \cdot m_{ech}} \right\} \cdot 100 \%$$

où :

$w^{10}_N$  la teneur d'azote après 10 jours de macération dans l'eau, en % (m/m)

$m^{10}$  la masse exprimée en g d'azote présent dans la partie aliquote de la solution surageante après 10 jours de macération dans l'eau

$v^1_e$  le volume de la partie aliquote introduite à la pipette, en ml, après 1 jour de macération dans l'eau

$v_e$  le volume de la solution d'extraction initiale, en ml

$m^1$  la masse exprimée en g d'azote présent dans la partie aliquote de la solution surageante après 1 jour de macération dans l'eau

$v^{10}_e$  le volume de la partie aliquote introduite à la pipette, en ml, après 10 jours de macération dans l'eau

$m_{ech}$  la masse de l'échantillon à analyser, en g

**Méthode BNL-P-1 :**  
**Détermination de la teneur en phosphore soluble dans les acides minéraux en présence de matières organiques**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en phosphore soluble dans les acides minéraux en présence de matières organiques dans tous les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'échantillon est hydrolysé au moyen d'acide sulfurique et d'acide nitrique en présence de sulfate de cuivre. Le phosphore est précipité ensuite dans un milieu acide sous forme de phosphomolybdate de quinoléine. Après filtration et lavage, le précipité est séché à 250° C et pesé.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Acide sulfurique,  $c(1/2H_2SO_4) = 36 \text{ mol/l}$  ;  $p_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$
- 3.2. Acide nitrique,  $c(HNO_3) = 14 \text{ mol/l}$  ;  $p_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$
- 3.3. Sulfate de cuivre pentahydraté ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )
- 3.4. Molybdate de sodium dihydraté ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ )
- 3.5. Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )
- 3.6. Quinoléine ( $C_9H_7N$ ), fraîchement distillée (TOXIQUE I)
- 3.7. Acide citrique monohydraté ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )

### 3.8. Réactif pour la précipitation du phosphore

#### 3.8.1. Préparation à base de molybdate de sodium

Dissoudre 70 g de molybdate de sodium dihydraté (3.4.) dans 100 ml d'eau (solution A). Dissoudre 60 g d'acide citrique monohydraté dans 100 ml et y ajouter 85 ml d'acide nitrique (3.2.) (solution B). Ajouter tout en agitant la solution A à la solution B. On obtient ainsi la solution C.

Ajouter 35 ml d'acide nitrique (3.2.) à 50 ml d'eau et mélanger. Ajouter au mélange 5 ml de quinoléine (3.6.) et mélanger à nouveau. Verser cette solution dans la solution C, mélanger soigneusement et laisser reposer une nuit à l'abri de la lumière. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger à nouveau et filtrer en faisant passer à travers un entonnoir à plaque filtrante (4.5.). Conserver le réactif à l'abri de la lumière dans un flacon en polyéthylène.

#### 3.8.2. Préparation à base de molybdate d'ammonium

Dissoudre en chauffant légèrement 100 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (3.5.) dans 300 ml d'eau et agiter de temps à autre (solution A).

Dissoudre 120 g d'acide citrique monohydraté (3.7.) dans 200 ml d'eau et ajouter 170 ml d'acide nitrique (3.2.) (solution B).

Mélanger 70 ml d'acide nitrique (3.2.) avec 10 ml de quinoléine (3.6.) (solution C).

Verser lentement en agitant bien la solution A dans la solution B et mélanger soigneusement. Ajouter à ce mélange la solution C et porter à 1 litre. Laisser reposer à l'abri de la lumière pendant 2 jours et filtrer en faisant passer à travers un entonnoir à plaque filtrante (4.5.). Conserver le réactif à l'abri de la lumière dans un flacon en polyéthylène.

#### Observation

*Les réactifs 3.8.1. et 3.8.2. sont d'application équivalente.*

### 3.9. Dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

#### 4. Appareillage

- 4.1. Ballon de Kjeldahl d'environ 700 ml
- 4.2. Creusets filtrants avec plaque en verre filtré, diamètre des pores 5-20  $\mu\text{m}$ . Sécher le creuset avant usage dans une étuve (4.4.) à  $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  pendant au moins 15 minutes, refroidir dans un exsiccateur et peser à 0,1 mg près
- 4.3. Fiole à vide pour la filtration sous pression réduite
- 4.4. Etuve réglable à  $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$
- 4.5. Entonnoir à plaque filtrante, diamètre des pores 5-20  $\mu\text{m}$ .

#### 5. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Destruction

Peser, à 1 mg près, 5 g de l'échantillon et introduire cette prise d'essai dans un ballon sec de Kjeldahl (4.1.). Ajouter 15 ml d'eau et agiter afin de mettre l'échantillon en suspension. Ajouter successivement 0,5 g de sulfate de cuivre (3.3.), 20 ml d'acide nitrique (3.2.) et prudemment 30 à 40 ml d'acide sulfurique (3.1.). Lorsqu'une réaction violente se produit, attendre jusqu'à ce qu'elle soit terminée. Porter ensuite lentement à ébullition et maintenir à ébullition jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide. Si après une demi-heure d'ébullition, le liquide n'est pas encore devenu limpide, ajouter après avoir refroidi quelque peu une faible quantité d'acide nitrique (3.2.) et porter à nouveau à ébullition. Répéter éventuellement cette opération jusqu'à l'obtention d'un liquide limpide. Faire bouillir ensuite jusqu'à l'apparition de vapeurs sulfuriques blanches. Laisser refroidir un peu et ajouter ensuite prudemment tout en agitant 300 ml d'eau. Laisser refroidir à température ambiante et transvaser le liquide quantitativement dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer.

## 6.2. Précipitation

Introduire à l'aide d'une pipette, éventuellement après dilution, une partie aliquote du filtrat contenant au maximum 15 mg de pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique  $P_2O_5$ ) dans un bécher ou un erlenmeyer de 500 ml.

*Remarque :*

*Le tableau ci-dessous peut être consulté pour vérifier la nécessité d'effectuer une dilution ou pour déterminer la partie aliquote à prélever à l'aide d'une pipette.*

% $P_2O_5$	% P	Dilution	Partie aliquote (ml)
5 - 10	2,2 - 4,4	-	10
10 - 25	4,4 - 11,0	50 → 500	50
> 25	> 11	50 → 500	25

Ajouter 15 ml d'acide nitrique (3.2.) et porter à environ 100 ml avec de l'eau. Porter la solution juste à ébullition et ajouter en un fin filet tout en agitant continuellement 40 ml du réactif précipitant (3.8.1. ou 3.8.2.). Placer le bécher/erlenmeyer pendant 15 minutes dans l'eau bouillante et agiter de temps à autre. Filtrer le liquide susmentionné sous pression réduite à travers un creuset filtrant (4.2.) fixé à une fiole à vide (4.3.) Laver le précipité en le faisant décanter six fois avec chaque fois 30 ml d'eau. Introduire ensuite quantitativement le résidu du précipité dans le creuset filtrant à l'aide d'une pissette. Laver quatre fois avec 20 ml d'eau au total et laisser passer chaque fois presque toute l'eau de lavage. Essorer totalement le précipité par aspiration.

Sécher la face externe du creuset avec du papier filtre. Placer le creuset dans une étuve (4.4) et sécher à  $250^\circ C \pm 10^\circ C$  jusqu'à l'obtention d'une masse constante (en général 15 minutes). Refroidir à température ambiante dans un exsiccateur et peser.

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer pour chaque série de déterminations un essai à blanc avec seulement les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai pour le calcul du résultat final.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en phosphore soluble dans les acides minéraux exprimée en pourcentage en masse de pentoxyde de phosphore (%  $P_2O_5$ ) à l'aide de la formule suivante :

$$W_{P_2O_5} = \frac{(A - a) \cdot f \cdot D \cdot v_e}{m \cdot v_a} \cdot 100 \%$$

où :

$W_{P_2O_5}$  = la teneur en phosphore soluble dans les acides minéraux en %  $P_2O_5$  (m/m)

A = masse en g du phosphomolybdate de quinoléine

a = masse en g du phosphomolybdate de quinoléine obtenue lors de la détermination à blanc

f = facteur de conversion du phosphomolybdate de quinoléine en  $P_2O_5$ .  
Celui-ci s'élève à 0,032074

D = facteur de dilution

$v_e$  = volume en ml de la solution d'extraction

m = masse en g de l'échantillon à analyser

$v_a$  = volume en ml de la partie aliquote du filtrat prélevée à l'aide d'une pipette.

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse sur une partie aliquote d'une solution de dihydrogénophosphate de potassium (3.9) dans de l'eau contenant 10 mg de pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ).

---

**Méthode BNL-P-2 :****Détermination de la teneur en phosphore dans des extraits d'engrais en présence de matières organiques****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en phosphore en présence de matières organiques après extraction avec un des agents suivants : eau, citrate d'ammonium neutre, acide citrique à 2 %, acide formique à 2 %, citrate d'ammonium alcalin à 65°C, citrate d'ammonium alcalin à température ambiante et citrate d'ammonium alcalin selon Joulie. Cette méthode est applicable à tous les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation. Pour la teneur en phosphore soluble dans des acides minéraux, on peut se référer à la méthode BNL-P-1.

**2. Principe**

L'échantillon est extrait à l'aide d'un agent d'extraction approprié pour le produit, soit de l'eau, du citrate d'ammonium neutre, de l'acide citrique à 2 %, de l'acide formique à 2 %, du citrate d'ammonium alcalin à 65° C, du citrate d'ammonium alcalin à température ambiante ou du citrate d'ammonium alcalin selon Joulie. La matière organique dissoute est éliminée par calcination, et le phosphore est précipité ensuite en milieu acide sous forme de phosphomolybdate de quinoléine. Après filtration et lavage, le précipité est séché à 250° C et pesé.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Acide nitrique  $c(\text{HNO}_3) = 14,4 \text{ mol/l}$ ,  $p_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$
- 3.2. Réactif pour la précipitation : cf. méthode BNL-P-1, point 3.8
- 3.3. Dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )



#### 4. Appareillage

- 4.1. Capsules de platine, porcelaine ou quartz d'une contenance de 150 à 200 ml
- 4.2. Four électrique à moufle réglable à  $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$
- 4.3. Fiole à vide pour la filtration sous pression réduite
- 4.4. Creuset à filtre en verre, diamètre des pores 5-20  $\mu\text{m}$ . Sécher le creuset avant usage dans une étuve (4.5) à  $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  pendant au moins 15 minutes, refroidir dans un exsiccateur et peser à 0,1 mg près
- 4.5. Etuve réglable à  $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Extraction

Extraire l'échantillon à l'aide d'un agent d'extraction approprié pour le produit selon une des méthodes décrites dans la Directive CE 77/535/CEE. Pour la quantité d'échantillon à peser, la composition et la quantité de liquide d'extraction à ajouter, la durée et la température de l'extraction ainsi que tous les autres paramètres susceptibles d'influencer le rendement de l'extraction, il convient de suivre scrupuleusement les instructions d'une des méthodes CE suivantes:

- extraction dans l'eau : méthode CE 3.1.6 ;
- extraction dans du citrate d'ammonium neutre : méthode CE 3.1.4 ;
- extraction dans de l'acide citrique à 2 % : méthode CE 3.1.3 ;
- extraction dans de l'acide formique à 2 % : méthode CE 3.1.2 ;
- extraction dans du citrate d'ammonium alcalin à  $65^{\circ}\text{C}$  : méthode CE 3.1.5.1 ;
- extraction dans du citrate d'ammonium alcalin à température ambiante : méthode CE 3.1.5.2 ;
- extraction dans du citrate d'ammonium alcalin selon Joulie : méthode CE 3.1.5.3.

## 6.2. Détermination du phosphore dans l'extrait

Introduire à l'aide d'une pipette dans une capsule (4.1.) 100 ml maximum de l'extrait filtré de l'engrais (6.1.) contenant au maximum 15 mg de pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ )). Evaporer à sec ou jusqu'à l'obtention d'une pâte au bain-marie bouillant. Placer la capsule dans un four à moufle froid (4.2.). Porter progressivement la température à  $550^\circ C \pm 10^\circ C$ . Maintenir cette température suffisamment longtemps (au moins 4 heures) pour éliminer la matière organique (et éviter toute augmentation excessive de volume au cours de cette opération).

Après refroidissement, humidifier le contenu de la capsule avec environ 15 ml d'eau. Ajouter ensuite prudemment 15 ml d'acide nitrique concentré (3.1). Réchauffer durant 20 minutes sur un bain d'eau bouillante. Détacher entre-temps le résidu de la paroi de la capsule avec une tige en verre qui est rincée ensuite à l'eau. Laisser refroidir et filtrer la suspension à travers un filtre plissé en papier. Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer de 500 ml à large col. Si le filtrat n'est pas incolore, recommencer le traitement de l'extrait filtré en calcinant durant une période plus longue. La capsule et le résidu sur le filtre sont rincés à l'eau, et le filtrat est dilué jusque environ 100 ml.

Porter la solution juste à ébullition et ajouter en un mince filet sous agitation constante 40 ml de réactif pour la précipitation (3.2). Placer l'erlenmeyer pendant 15 minutes dans de l'eau bouillante et l'agiter de temps à autre. Filtrer le liquide susmentionné à l'aide d'une fiole à vide (4.3) sous pression réduite à travers un creuset filtrant (4.4.). Laver le précipité en le faisant décanter six fois avec chaque fois 30 ml d'eau. Transvaser quantitativement le résidu de la précipitation dans le creuset filtrant à l'aide d'une pissette. Laver quatre fois avec 20 ml d'eau au total et laisser passer chaque fois presque toute l'eau de lavage. Essorer enfin le résidu totalement. Sécher la face externe du creuset avec du papier filtre. Placer le creuset dans une étuve (4.5) et sécher à  $250^\circ C \pm 10^\circ C$  jusqu'à obtention d'une masse constante (en général 15 minutes). Refroidir à température ambiante dans un exsiccateur et peser à 0,1 mg près.

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer pour chaque série de détermination un essai à blanc avec uniquement les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai lors du calcul du résultat final.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en phosphore soluble dans un des agents d'extraction, soit l'eau, le citrate d'ammonium neutre, l'acide citrique à 2 %, l'acide formique à 2 %, le citrate d'ammonium alcalin à 65°C, le citrate d'ammonium alcalin à température ambiante et le citrate d'ammonium alcalin selon Joulie, exprimée en pourcentage de masse du pentoxyde de phosphore ( %  $P_2O_5$  ) à l'aide de la formule suivante :

$$W_{P_2O_5} = \frac{(A-a) \cdot f \cdot D \cdot v_0}{m \cdot v_0} \cdot 100 \%$$

où :

- $W_{P_2O_5}$  = teneur en phosphore soluble dans un des agents d'extraction susmentionnés, exprimé en %  $P_2O_5$  (m/m)
- A = masse en g du phosphomolybdate de quinoléine obtenue au cours du traitement de l'échantillon
- a = masse en g du phosphomolybdate de quinoléine obtenue lors de la détermination à blanc
- f = facteur de conversion du phosphomolybdate de quinoléine en  $P_2O_5$ ; celui-ci s'élève à 0,032074
- D = facteur de dilution
- $v_0$  = volume en ml de la solution d'extraction
- m = masse en g de l'échantillon à analyser
- $v_0$  = volume en ml de la part aliquote du filtrat éventuellement dilué prélevée à l'aide d'une pipette

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse sur une part aliquote d'une solution de dihydrogénophosphate de potassium (3.3) dans de l'eau contenant 10 à 15 mg de pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ).

---

**Méthode BNL-K-1 :****Détermination de la teneur en potassium soluble dans l'eau en présence de matières organiques****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en potassium soluble dans l'eau en présence de matières organiques dans tous les produits figurant à l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Les sels de potassium sont mis en solution avec de l'eau. Après l'élimination de la matière organique à l'aide d'eau de brome, la teneur en potassium est déterminée au photomètre de flamme en présence de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium. L'addition de ces deux substances élimine pratiquement l'incidence d'autres éléments.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$** 

Ajouter 500 ml d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$  à 500 ml d'eau. Mélanger et refroidir.

**3.2. Solution saturée de brome dans l'eau (eau de brome)**

Ajouter 100 ml d'eau à 5 g de brome (TOXIQUE !) et agiter énergiquement. Eliminer régulièrement avec prudence la surpression.

**3.3. Chlorure de césium (CsCl)****3.4. Nitrate d'aluminium nonahydrate  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$** **3.5. Solution tampon**

Dissoudre dans l'eau 50 grammes de chlorure de césium (3.3) et 250 grammes de nitrate d'aluminium nonahydrate (3.4), porter au volume de 1000 ml avec de l'eau et mélanger. Conserver cette solution dans un flacon en matière plastique.

- 3.6. Chlorure de potassium anhydre (KCl)
- 3.7. Solution étalon de potassium, 1000 mg K/l  
Dissoudre dans l'eau 1,910 g de chlorure de potassium (3.6.) en ajoutant 5 ml d'acide chlorhydrique (3.1.), porter au volume de 1000 ml avec de l'eau et homogénéiser. Conserver cette solution dans un flacon en matière plastique.

#### 4. Appareillage

- 4.1. Agitateur rotatif (culbuteur), 35 à 40 tours par minute
- 4.2. Photomètre de flamme permettant de doser le potassium à une longueur d'onde de 767 nm.  
Pour le réglage de l'appareil et la réalisation des mesures, il convient de suivre scrupuleusement les instructions du fabricant.

#### 5. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

- 6.1. Extraction  
Peser à 1 mg près 5 g de l'échantillon et introduire cette quantité dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter environ 400 ml d'eau. Placer le ballon dans l'agitateur rotatif (culbuteur) (4.1.) et agiter pendant une demi-heure. Porter au volume de 500 ml avec de l'eau et homogénéiser.
- 6.2. Préparation de la solution pour le dosage proprement dit
  - 6.2.1. En l'absence de matières organiques  
Filtrer l'extrait. Introduire à la pipette 50 ml de filtrat dans un ballon jaugé de 500 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (3.1.), porter au volume de 500 ml avec de l'eau et homogénéiser.

#### 6.2.2. En présence de matières organiques

Laisser décanter la solution pendant 1 heure. Introduire à la pipette 50 ml de liquide sumageant dans un bécber de 300 ml. Ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (3.1.) et 10 ml d'eau de brome (3.2.) et agiter. Faire bouillir pendant une demi-heure. Refroidir et transvaser la solution dans un ballon jaugé de 500 ml avec de l'eau. Porter au volume de 500 ml avec de l'eau, homogénéiser et filtrer (cf. remarque).

#### 6.2.3. Dosage proprement dit

Introduire à la pipette dans un ballon jaugé de 100 ml une quantité aliquote de solution limpide obtenue selon 6.2.1. ou 6.2.2., et contenant au maximum 1 mg de potassium. Ajouter 10 ml de solution tampon (3.5.). Porter au volume de 100 ml avec de l'eau et homogénéiser. Déterminer l'intensité d'émission de la flamme à l'aide du photomètre de flamme (4.2.).

#### 6.2.4. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en suivant identiquement le même mode opératoire que pour l'échantillon en utilisant uniquement les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai dans le calcul du résultat final.

#### 6.2.5. Courbe d'étalonnage

Introduire à la pipette 10 ml de la solution étalon (3.7.) dans un ballon jaugé de 250 ml, porter au volume avec de l'eau et homogénéiser. De cette solution, introduire à la pipette respectivement 0; 5; 10; 15; 20 et 25 ml dans une série de ballons jaugés de 100 ml. Ajouter dans chaque ballon 10 ml de solution tampon (3.5.), porter au volume de 100 ml avec de l'eau et homogénéiser. La concentration dans ces solutions d'étalonnage s'élève respectivement à 0; 2; 4; 6; 8 et 10 mg KI. Déterminer l'intensité d'émission de la flamme de ces solutions. Tracer une courbe d'étalonnage en représentant l'intensité comme fonction de la concentration en potassium. Déterminer à partir de là la concentration dans la solution de l'échantillon et la solution à blanc .

### 7. Calcul

Calculer la teneur en potassium soluble dans l'eau, exprimée en pourcentage de masse d'oxyde de potassium ( $K_2O$ ) à l'aide de la formule suivante :

$$W_{K_2O} = \frac{(C_m - C_b) \cdot f \cdot D \cdot v_e}{m \cdot 10^6} \cdot 100 \%$$

où :

- $W_{K_2O}$  est la teneur en potassium soluble dans l'eau en %  $K_2O$  (m/m)  
 $C_m$  est la concentration de potassium dans la solution d'échantillon en mg/l  
 $C_b$  est la concentration de potassium dans la solution à blanc en mg/l  
 $F$  est le facteur de conversion de K en  $K_2O$ . Il est de 1,205  
 $D$  est le facteur de dilution tenant compte des différentes étapes durant lesquelles la solution d'extraction devient la solution de mesure  
 $v_e$  est le volume de la solution d'extraction en ml  
 $m$  est la masse en g de l'échantillon d'analyse

### 8. Observation

Si en appliquant la technique indiquée sous 6.2.2, il n'est pas possible d'obtenir un filtrat limpide, évaporer à sec dans une capsule 50 ml de liquide sumageant sur un bain de vapeur. Couvrir la capsule d'un couvercle et calciner pendant 3 heures à 550° C. Après refroidissement, rincer le couvercle avec 30 ml d'acide chlorhydrique (3.1.), récolter l'acide chlorhydrique dans la capsule et placer la capsule pendant 30 minutes sur un bain-marie bouillant. Transvaser ensuite le contenu avec de l'eau dans un ballon jaugé de 500 ml. Après refroidissement, porter au volume de 500 ml, homogénéiser et filtrer. Poursuivre l'analyse comme décrit sous 6.2.3.

---

**Méthode BNL-Mg-1 :**  
**Détermination de la teneur en magnésium soluble dans les acides minéraux**

**1. Objet et domaine d'application**

La présente prescription décrit une méthode pour la détermination de la teneur en magnésium soluble dans les acides minéraux dans tous les produits mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Les composés magnésiens de l'échantillon à analyser sont mis en solution avec de l'acide chlorhydrique dilué. Les matières organiques éventuellement présentes sont éliminées avec de l'eau oxygénée; après quoi, la teneur en magnésium est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

**3. Réactifs et accessoires**

**3.1. Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$**

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ) avec 1 volume d'eau.

**3.2. Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$**

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ) avec 23 volumes d'eau.

**3.3. Solution d'eau oxygénée,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$**

**3.4. Solution standard de magnésium à 1,00 mg Mg par ml**

Peser 10,141 g de sulfate de magnésium heptahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ou 1,658 g d'oxyde de magnésium exempt de carbonates (MgO) dans un bécher de 600 ml. Ajouter 100 ml d'eau et 85 ml d'acide chlorhydrique à 6 mol/l (3.1). Dissoudre et transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 1000 ml, porter la solution au trait avec de l'eau et mélanger. On peut également utiliser une solution standard disponible dans le commerce. Celle-ci doit être contrôlée avant usage.



- 3.5. Solution de chlorure de strontium à environ 5 % (m/v) Sr  
Dissoudre 75 g de chlorure de strontium hexahydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2), porter à 500 ml avec la même solution d'acide chlorhydrique et mélanger.

#### 4. Appareillage

- 4.1. Plaque chauffante électrique à température réglable
- 4.2. Spectromètre d'absorption atomique avec lampe au magnésium, réglé à 285,2 nm.  
Utiliser une flamme air-acétylène. Pour le réglage de l'appareil et la réalisation des mesures, il y a lieu de respecter rigoureusement les recommandations du fabricant.

#### 5. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Extraction

Peser à 1 mg près environ 5 g de l'échantillon à analyser et verser dans un bécher de 600 ml. Ajouter environ 400 ml d'eau et 50 ml d'acide chlorhydrique à 6 mol/l (3.1). Couvrir d'un verre de montre, porter le liquide prudemment à ébullition et laisser bouillir pendant 30 minutes. Faire attention à la formation de mousse. Laisser refroidir et agiter de temps à autre. Rincer le verre de montre avec de l'eau et transvaser le tout quantitativement dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter au trait avec de l'eau, mélanger et filtrer.

##### 6.2. Préparation de la solution pour la détermination proprement dite

###### 6.2.1. En l'absence de matières organiques

Diluer l'extrait (6.1) avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2) jusqu'à l'obtention d'une concentration se situant dans le champ de mesure optimal du spectromètre (4.2). La solution finale à mesurer doit contenir 0,5 % (m/v) de strontium (3.5).

### 6.2.2. En présence de matières organiques

Diluer l'extrait (6.1) avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2) jusqu'à l'obtention d'une concentration environ 10 fois supérieure à celle indiquée par le champ de mesure optimal du spectromètre (4.2). Introduire ensuite à l'aide d'une pipette 25 ml d'extrait dilué dans un bécher de 100 ml et ajouter 5 ml d'une solution d'eau oxygénée (3.3). Couvrir d'un verre de montre et laisser le processus d'oxydation s'opérer pendant environ 1 heure à température ambiante. Porter ensuite progressivement la solution à ébullition et laisser bouillir à feu doux pendant une demi-heure. Ajouter si nécessaire encore 5 ml d'une solution d'eau oxygénée pour poursuivre la destruction des composés organiques subsistants et faire bouillir à nouveau pendant une demi-heure. Laisser refroidir la solution, rincer le verre de montre avec de l'eau et transvaser le tout quantitativement dans un ballon jaugé de 50 ml. Porter au trait avec de l'eau, mélanger et filtrer si nécessaire. Diluer ensuite 5 fois la solution avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2). La solution finale à mesurer doit contenir 0,5 % (m/v) de strontium (3.5).

### 6.3. Courbe de calibrage

Diluer la solution standard à 1,00 mg Mg/ml (3.4) avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2) pour la préparation d'au moins 5 solutions d'étalonnage de concentration croissante, les concentrations se situant dans le champ de mesure optimal du spectromètre (4.2). Ces solutions doivent contenir 0,5 % de strontium (3.5).

### 6.4. Détermination proprement dite

Régler le spectromètre (4.2) à 285,2 nm pour la détermination. Pulvériser successivement les solutions d'étalonnage (6.3), la solution à mesurer (6.2) et la solution témoin (6.5). Rincer chaque fois le spectromètre avec de l'eau et avec la solution mesurée ensuite. Tracer la courbe de calibrage en plaçant pour chacune des solutions d'étalonnage le résultat de la détermination avec le spectromètre sur l'axe y et les concentrations de magnésium correspondantes, exprimées en  $\mu\text{g Mg par ml}$ , sur l'axe x. Calculer à l'aide de la courbe de calibrage la concentration en magnésium de la solution à mesurer,  $C_m$ , et de la solution témoin,  $C_b$ .

## 6.5. Essai à blanc

Effectuer pour chaque série de déterminations un essai à blanc avec les réactifs seuls. Tenir compte du résultat de cet essai pour le calcul du résultat final.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en magnésium soluble dans les acides minéraux, exprimée en pour cent en masse d'oxyde de magnésium (MgO), selon la formule suivante:

$$W_{MgO} = \frac{(C_m - C_b) \cdot f \cdot D \cdot V_e}{m \cdot 10^6} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$W_{MgO}$  est la teneur en magnésium soluble dans les acides minéraux en % MgO (m/m)

$C_m$  est la concentration en magnésium de la solution à mesurer en  $\mu\text{g Mg/ml}$

$C_b$  est la concentration en magnésium de la solution témoin en  $\mu\text{g Mg/ml}$

$F$  est le facteur de conversion du Mg en MgO. Celui-ci s'élève à 1,658

$D$  est le facteur de dilution compte tenu des étapes successives de dilution de l'extrait en solution à mesurer

$v_e$  est le volume de l'extrait en ml

$m$  est la masse de l'échantillon à analyser en g

**Méthode BNL-Mg-2 :****Détermination de la teneur en magnésium soluble dans l'eau****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en magnésium soluble dans l'eau dans tous les produits mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Les composés magnésiens de l'échantillon à analyser sont mis en solution avec de l'eau. Les matières organiques éventuellement présentes sont éliminées avec de l'eau oxygénée; après quoi, la teneur en magnésium est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$** 

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $p_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ) avec 1 volume d'eau.

**3.2. Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$** 

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $p_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ ) avec 23 volumes d'eau.

**3.2. Solution d'eau oxygénée,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mol/l}$ ,  $p_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$** **3.4. Solution standard de magnésium à 1,00 mg Mg par ml**

Peser 10,141 g de sulfate de magnésium heptahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ou 1,658 g d'oxyde de magnésium exempt de carbonates (MgO) dans un bécher de 600 ml. Ajouter 100 ml d'eau et 85 ml d'acide chlorhydrique à 6 mol/l (3.1.). Dissoudre et transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 1000 ml, porter la solution au trait avec de l'eau et mélanger. On peut également utiliser une solution standard disponible dans le commerce. Celle-ci doit être contrôlée avant usage.

- 3.5. Solution de chlorure de strontium à environ 5 % (m/v) de Sr  
Dissoudre 75 g de chlorure de strontium hexahydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2), porter à 500 ml avec la même solution d'acide chlorhydrique et mélanger.

#### 4. Appareillage

- 4.1. Plaque chauffante électrique à température réglable
- 4.2. Spectromètre d'absorption atomique avec lampe au magnésium, réglé à 285,2 nm.  
Utiliser une flamme air/acétylène. Pour le réglage de l'appareil et la réalisation des mesures, il y a lieu de respecter rigoureusement les recommandations du fabricant.

#### 5. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

##### 6.1. Extraction

Peser à 1 mg près environ 5 g de l'échantillon à analyser et verser dans un bécher de 600 ml. Ajouter environ 400 ml d'eau. Couvrir d'un verre de montre, porter le liquide prudemment à ébullition et laisser bouillir pendant 30 minutes. Faire attention à la formation de mousse. Laisser refroidir et agiter de temps à autre. Rincer le verre de montre avec de l'eau et transvaser le tout quantitativement dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter au trait avec de l'eau, mélanger et filtrer.

##### 6.2. Préparation de la solution pour la détermination proprement dite

###### 6.2.1. En l'absence de matières organiques

Diluer l'extrait (6.1.) avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2.) jusqu'à l'obtention d'une concentration se situant dans le champ de mesure optimal du spectromètre (4.2.). La solution finale à mesurer doit contenir 0,5 % (m/v) de strontium (3.5.).

#### 6.2.2. En présence de matières organiques

Diluer l'extrait (6.1.) avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2.) jusqu'à l'obtention d'une concentration environ 10 fois supérieure à celle indiquée par le champ de mesure optimal du spectromètre (4.2.). Introduire ensuite à l'aide d'une pipette 25 ml d'extrait dilué dans un bêcher de 100 ml et ajouter 5 ml d'une solution d'eau oxygénée (3.3.). Couvrir d'un verre de montre et laisser le processus d'oxydation s'opérer pendant environ 1 heure à température ambiante. Porter ensuite progressivement la solution à ébullition et laisser bouillir à feu doux pendant une demi-heure. Ajouter si nécessaire encore 5 ml d'une solution d'eau oxygénée pour poursuivre la destruction des composés organiques subsistants et faire bouillir à nouveau pendant une demi-heure. Laisser refroidir la solution, rincer le verre de montre avec de l'eau et transvaser le tout quantitativement dans un ballon jaugé de 50 ml. Porter au trait avec de l'eau, mélanger et filtrer si nécessaire. Diluer ensuite 5 fois la solution avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2.). La solution finale à mesurer doit contenir 0,5 % (m/v) de strontium (3.5.).

#### 6.3. Courbe de calibrage

Diluer la solution standard à 1,00 mg Mg/ml (3.4.) avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/l (3.2.) pour la préparation d'au moins 5 solutions d'étalonnage de concentration croissante, les concentrations se situant dans le champ de mesure optimal du spectromètre (4.2.). Ces solutions doivent contenir 0,5 % (m/v) de strontium (3.5.).

#### 6.4. Détermination proprement dite

Régler le spectromètre (4.2.) à 285,2 nm pour la détermination. Pulvériser successivement les solutions d'étalonnage (6.3.), la solution à mesurer (6.2.) et la solution témoin (6.5.). Rincer chaque fois le spectromètre avec de l'eau et avec la solution mesurée ensuite. Tracer la courbe de calibrage en plaçant pour chacune des solutions d'étalonnage le résultat de la détermination avec le spectromètre sur l'axe y et les concentrations de magnésium correspondantes, exprimées en  $\mu\text{g Mg par ml}$ , sur l'axe x. Calculer à l'aide de la courbe de calibrage la concentration en magnésium de la solution à mesurer,  $C_m$ , et de la solution témoin,  $C_b$ .

## 6.5. Essai à blanc

Effectuer pour chaque série de déterminations un essai à blanc avec les réactifs seuls. Tenir compte du résultat de cet essai pour le calcul du résultat final.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en magnésium soluble dans l'eau, exprimée en pour cent en masse d'oxyde de magnésium (MgO), selon la formule suivante:

$$W_{\text{MgO}} = \frac{(C_m - C_b) \cdot f \cdot D \cdot v_e}{m \cdot 10^6} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

- $W_{\text{MgO}}$  est la teneur en magnésium soluble dans l'eau en % MgO (m/m)  
 $C_m$  est la concentration en magnésium de la solution à mesurer en  $\mu\text{g Mg/ml}$   
 $C_b$  est la concentration en magnésium de la solution témoin en  $\mu\text{g Mg/ml}$   
 $f$  est le facteur de conversion de Mg en MgO. Celui-ci s'élève à 1,658  
 $D$  est le facteur de dilution compte tenu des étapes successives de dilution de l'extrait en solution à mesurer  
 $v_e$  est le volume de l'extrait en ml  
 $m$  est la masse de l'échantillon à analyser en g
-

**Méthode BNL-CI-1 : Détermination de la teneur en chlore****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en chlore de tous les produits repris dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Les chlorures sont dissous dans de l'eau. Après acidification par l'acide nitrique, l'ion chlorure est titré avec une solution de nitrate d'argent et le titrage final est déterminé par potentiométrie.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Charbon actif en poudre****3.2. Solution Carrez I**

Dissoudre 219 g d'acétate de zinc dihydraté ( $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ) dans de l'eau, ajouter 30 g d'acide acétique,  $c(CH_3COOH) = 1,05 \text{ g/ml}$ , porter à 1 l et mélanger.

**3.3. Solution Carrez II**

Dissoudre 106 g de ferrocyanure de potassium trihydraté ( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ) dans 1 l d'eau.

**3.4. Acide nitrique,  $c(HNO_3) = 7 \text{ mol/l}$** 

Mélanger 1 volume d'acide nitrique,  $c(HNO_3) = 14 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$  à 1 volume d'eau.

**3.5. Solution de nitrate d'argent,  $c(AgNO_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ , portée à  $0,0001 \text{ mol/l}$** 

L'utilisation d'une solution commerciale est recommandée.

**3.6. Chlorure de potassium (KCl)**



**4. Appareillage**

- 4.1. Agitateur rotatif réglable à une vitesse de 35 à 40 tours par minute
- 4.2. Potentiomètre muni d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence, permettant le titrage par potentiométrie à l'aide de nitrate d'argent
- 4.3. Burette automatique en verre brun, division 0,05 ml
- 4.4. Agitateur magnétique

**5. Préparation de l'échantillon**

Voir Chapitre I.

**6. Mode opératoire****6.1. Extraction en l'absence de substance organique**

Introduire 5 g de l'échantillon à analyser, pesés à 1 mg près, dans un ballon jaugé de 250 ml, ajouter 200 ml d'eau et extraire pendant une demi-heure à l'aide d'un agitateur rotatif (4.1.). Compléter avec de l'eau, mélanger et filtrer.

**6.2. Extraction en présence d'une substance organique**

Introduire 5 g de l'échantillon à analyser, pesés à 1 mg près, dans un ballon jaugé de 250 ml. Ajouter ca. 1 g de charbon actif (3.1.) et 200 ml d'eau et agiter. Ajouter 5 ml de la solution Carrez I (3.2.), agiter et ajouter ensuite 5 ml de la solution Carrez II (3.3.). Pratiquer l'extraction pendant une demi-heure à l'aide d'un agitateur rotatif (4.1.). Compléter avec de l'eau, mélanger et filtrer.

**6.3. Titrage**

Introduire à la pipette une partie aliquote du filtrat obtenu sous 6.1. ou 6.2., ne contenant pas plus de 50 mg de Cl, dans un bécher de 250 ml, ajouter 5 ml d'acide nitrique (3.4.) et mélanger. Titrer le contenu du bécher avec la solution de nitrate d'argent (3.5.) sous agitation constante, jusqu'à ce que le point final soit presque atteint. Poursuivre ensuite prudemment le titrage jusqu'à ce que la différence de potentiel indique que le point final est atteint.

#### 6.4. Essai à blanc

Faire un essai à blanc de la même façon que pour l'échantillon, mais seulement avec des réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai lors du calcul du résultat final.

#### 7. Calcul

Calculer la teneur en chlore exprimée en pour cent de masse de chlore (Cl) en se servant de la formule suivante :

$$w_{Cl} = \frac{(v_m - v_b) \cdot t \cdot v_e \cdot 35,5}{m \cdot v_a \cdot 1000} \cdot 100 \%$$

où :

- $w_{Cl}$  la teneur en chlore, en % Cl (m/m)
- $v_m$  le volume de la solution de nitrate d'argent utilisé pour l'analyse de l'échantillon, en ml
- $v_b$  le volume de la solution de nitrate d'argent utilisé pour l'essai à blanc, en ml
- $t$  la molarité de la solution de nitrate d'argent, en mol/l
- $v_e$  le volume de la solution d'extraction, en ml
- $m$  la masse de l'échantillon à analyser, en g
- $v_a$  le volume de la partie aliquote du filtrat, en ml

#### 8. Contrôle de la méthode

Contrôler les résultats par l'analyse du chlorure de potassium. Préparer à cette fin une solution de chlorure de potassium (3.6.) d'une concentration de 5,0 g par litre. Introduire à la pipette 20 ml de cette solution dans un bécher de 250 ml, ajouter env. 100 ml d'eau et 5 ml d'acide nitrique (3.4.) et mélanger. Poursuivre comme décrit sous 6.3. (à partir de "Titre le contenu du bécher ...").

## CHAPITRE IV

## DETERMINATION DE LA VALEUR NEUTRALISANTE, DU CALCIUM ET DE L'EQUIVALENT-BASE

**Méthode BNL-Ca-1 :**  
**Détermination de la valeur neutralisante****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la valeur neutralisante. La méthode générale est applicable aux produits figurant au chapitre II de l'annexe I de la Réglementation. Des variantes de cette méthode sont décrites pour les déchets de cacao figurant au chapitre III de l'annexe I de la Réglementation et pour les produits calcaires contenant plus de 3% d'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ).

**2. Principe**

Une suspension aqueuse de l'échantillon est portée à ébullition avec un volume connu et plus que suffisant d'acide chlorhydrique titré. La teneur en constituants basiques est déterminée par titrage en retour de l'excès d'acide. La valeur neutralisante est exprimée par un nombre entier qui correspond à la teneur en oxyde de calcium (CaO) exprimée en pour cent de la masse.

Les produits contenant une matière organique sont préalablement calcinés. Les produits contenant des quantités considérables de phosphates sont soumis à un traitement préalable prévoyant la précipitation des phosphates à l'aide d'acétate ferrique et l'élimination du précipité.

**3 Réactifs et accessoires****3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(HCl) = 1 \text{ mol/l}$** 

Diluer prudemment 83 ml d'acide chlorhydrique concentré,  $c(HCl) = 12 \text{ mol/l}$ ,  $P_{20} = 1,19 \text{ kg/l}$ , jusqu'à l'obtention de 1000 ml dans un ballon jaugé. Déterminer la concentration exacte en effectuant le titrage à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol/l}$  (3.2) par rapport à l'indicateur bleu de bromothymol (3.4).

3.2. Solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

Verser 4 g d'hydroxyde de sodium exempt de carbonate ( $\text{NaOH}$ ) dans un ballon jaugé de 1000 ml. Dissoudre dans l'eau, porter au trait et homogénéiser. Conserver cette solution dans un flacon en polyéthylène et éviter toute exposition inutile à la lumière. Déterminer la concentration exacte en suivant le mode opératoire décrit ci-dessous :

Introduire 0,5 g d'hydrogénophthalate de potassium sec ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ), pesé à 1 mg près, dans un Erlenmeyer de 300 ml. Ajouter 50 ml d'eau et dissoudre en agitant. Ajouter 3 gouttes de la solution de l'indicateur phénolphtaléine (3.3) et titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium à déterminer. La concentration découle de la formule suivante :

$$c(\text{NaOH}) = \frac{4,895 \cdot m}{v}$$

dans laquelle :

$c(\text{NaOH})$  est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, en mol/l

$m$  est la masse de l'hydrogénophthalate de potassium pesé, en g

$v$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée, en ml

3.3. Solution de l'indicateur phénolphtaléine

Dissoudre 0,1 g de phénolphtaléine dans 60 ml d'éthanol ( $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96\%$ ) et porter à 100 ml avec de l'eau.

3.4. Solution de l'indicateur bleu de bromothymol

Triturer 0,5 g de bleu de bromothymol avec 8 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.2), dissoudre dans l'eau et porter à 500 ml avec de l'eau.

3.5. Solution d'acide acétique,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 20 \% \text{ v/v}$

Mélanger 1 volume d'acide acétique,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100 \%$ ,  $\rho_{20} = 1,05 \text{ kg/l}$  avec 4 volumes d'eau.

- 3.6. Solution d'acétate ferrique,  $c(\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3) = 1\% \text{ m/v}$   
Dissoudre 1 g d'acétate ferrique ( Fe(III)  $(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) dans 100 ml d'eau.  
Agiter avant utilisation.
- 3.7. Ammoniaque dilué,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,5 \text{ mol/l}$   
Mélanger prudemment 1 volume d'ammoniaque concentré,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 13 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 0,91 \text{ kg/l}$ , avec un volume d'eau.
- 3.8. Solution de l'indicateur rouge de méthyle  
Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 60 ml d'éthanol ( $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96\%$ ) et porter à 100 ml avec de l'eau.
- 3.9. Solution d'acétate d'ammonium neutre,  $c(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}) = 0,5 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 38,5 g d'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) dans 800 ml d'eau.  
Porter le pH à 7,0 au moyen du pH-mètre en versant goutte à goutte une solution de l'acide acétique (3.5) ou de l'ammoniaque (3.7). Transvaser la solution dans un ballon jaugé de 1 l, porter au trait avec de l'eau et homogénéiser.
- 3.10. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), anhydre

#### 4. Appareillage

- 4.1. Ballon jaugé de 200 ml, muni d'un réfrigérant à reflux
- 4.2. pH-mètre muni d'une électrode en verre et d'une électrode de référence  
Calibrer le mètre avec les tampons adéquats suivant les indications du fabricant.
- 4.3. Four à moufle électrique, réglé à la température de  $575^\circ \text{C} \pm 25^\circ \text{C}$
- 4.4. Creuset en platine, porcelaine ou quartz d'une capacité d'env. 50 ml
- 4.5. Bécher ou capsule en verre thermorésistant d'une capacité d'env. 100 ml

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir chapitre I.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Méthode générale

Peser 1 g de l'échantillon à analyser à 1 mg près et l'introduire avec 50 ml d'eau dans un ballon jaugé de 200 ml (4.1). Ajouter à la pipette 40 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1), mélanger et porter à ébullition sous réfrigérant à reflux. Chauffer ensuite sur feu doux durant 30 minutes, toujours sous réfrigérant à reflux. Laisser refroidir à température ambiante, porter au trait avec de l'eau, homogénéiser et filtrer.

Introduire à la pipette 50 ml du filtrat dans un Erlenmeyer de 300 ml, ajouter 5 gouttes de la solution de l'indicateur bleu de bromothymol (3.4) et titrer l'excès d'acide avec la solution d'hydroxyde de sodium (3.2) jusqu'à l'obtention d'une coloration bleue persistant une minute.

#### Observation

*Pour certains produits, il n'est pas possible d'observer un virage net de l'indicateur. Il convient dans ces cas de titrer au moyen d'un pH-mètre (4.2) jusqu'à l'obtention d'un pH 6,8.*

### 6.2. Méthode pour les produits contenant des matières organiques

Peser 2 à 5 mg de l'échantillon à 1 mg près et introduire cette quantité dans un creuset (4.4). Placer celui-ci dans un four à moufle froid (4.3) et porter la température à 550° C jusqu'à calcination complète de l'échantillon. Après refroidissement, les cendres sont transvasées avec env. 50 ml d'eau dans un ballon jaugé de 200 ml (4.1). Poursuivre comme décrit dans la méthode générale (6.1).

### 6.3. Méthode pour les produits contenant plus de 3 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Peser 0,5 g de l'échantillon à 1 mg près et introduire cette quantité dans un bécher de 300 ml. Humecter avec env. 10 ml d'eau. Ajouter 50 ml de la solution d'acide acétique (3.5) et chauffer à feu doux durant 5 minutes sous agitation répétée. Ensuite évaporer à sec au bain-marie bouillant.

Ajouter ensuite à nouveau 20 ml de la solution d'acide acétique (3.5), 50 ml d'eau et 2 ml de la solution d'acétate ferrique (3.6). Porter à ébullition et neutraliser lentement avec de l'ammoniaque dilué (3.7) exactement jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune en présence de quelques gouttes de la solution de l'indicateur rouge de méthyle (3.8).

Chauffer encore 10 minutes à feu doux, filtrer et laver trois fois le b cher et le précipité dans une solution de 5 ml d'acétate d'ammonium. Récupérer le filtrat et le liquide de lavage dans un b cher de calcination (4.5). Evaporer prudemment à sec sur une plaque chauffante en évitant les projections. Humecter avec 25 ml d'eau et évaporer une nouvelle fois à sec. Répéter cette opération et réchauffer sur la plaque chauffante jusqu'à disparition de l'odeur de l'acide acétique. Calciner ensuite durant au moins 10 minutes dans un four à moufle (4.3.). Laisser refroidir et transvaser le résidu avec env. 50 ml d'eau dans un ballon jaugé de 200 ml (4.1). Poursuivre comme décrit dans la méthode générale (6.1).

#### 6.4. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc de la même manière que pour l'échantillon, uniquement avec les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai dans le calcul du résultat final.

### 7. Calcul

Calculer la valeur neutralisante, exprimée en pour cent de la masse d'oxyde de calcium (CaO) et correspondant à la teneur en constituants basiques, selon la formule suivante et arrondir le résultat à un nombre entier :

$$VN = \frac{(V_{bl} - v_m) \cdot C \cdot 11,216}{m}$$

où :

VN est la valeur neutralisante

$v_{bl}$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium (3.2), en ml, utilisé pour l'essai à blanc

$v_m$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium (3.2), en ml, utilisé pour le titrage de l'échantillon

C est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (3.2), en mol/l

m est la masse de l'échantillon à analyser, en g

**8. Contrôle de la méthode**

Effectuer l'analyse dans les mêmes conditions en remplaçant toutefois l'échantillon par une même quantité de carbonate de calcium (3.10). La valeur neutralisante de celui-ci est de 56.

---



**Méthode BNL-Ca-2 :**  
**Détermination de la teneur en calcium soluble dans un acide minéral**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en calcium soluble dans un acide minéral. Cette méthode s'applique à tous les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Le calcium est dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué bouillant en présence d'eau oxygénée en vue d'oxyder les sels ferreux éventuellement présents. Un excès important d'ions oxalate est ajouté afin de précipiter quantitativement le calcium dans un milieu faiblement acide. Les ions oxalate du précipité sont titrés au moyen de permanganate de potassium, et la teneur en calcium est ensuite calculée à partir de la quantité de permanganate de potassium.

Les produits contenant des quantités importantes de manganèse sont soumis au traitement préalable suivant. Après précipitation des phosphates avec le chlorure ferrique, le manganèse est précipité sous forme de dioxyde de manganèse par un excès de permanganate de potassium. L'excès de permanganate de potassium est réduit par l'acide benzoïque et également précipité sous forme de dioxyde de manganèse. Après élimination du précipité, le calcium est déterminé suivant le mode opératoire décrit ci-dessus.

**3. Réactifs et accessoires**

3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$

Mélanger prudemment 1 volume d'acide chlorhydrique concentré,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,19 \text{ kg/l}$  avec 1 volume d'eau.

3.2. Solution d'eau oxygénée,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$ ,  $\rho_{20} = 1,11 \text{ kg/l}$

3.3. Solution d'oxalate d'ammonium,  $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4 \%$  m/v

Préparer une solution saturée à température ambiante d'oxalate d'ammonium à environ 4 % m/v  $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  dans l'eau et filtrer.

- 3.4. Solution d'acétate d'ammonium,  $c(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2) = 1,9 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 150 g d'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) dans 1 l d'eau.
- 3.5. Solution d'indicateur bleu de bromophénol  
Triturer 0,1 g de bleu de bromophénol (sulfophtaléine de tétrabromophénol) avec 1,5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ , porter à 100 ml avec de l'eau et dissoudre en agitant.
- 3.6. Ammoniaque,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 13 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 0,91 \text{ kg/l}$
- 3.7. Ammoniaque dilué,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,5 \text{ mol/l}$   
Mélanger 1 volume d'ammoniaque concentré (3.6) avec 24 volumes d'eau.
- 3.8. Solution d'acide sulfurique,  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8 \text{ mol/l}$   
Ajouter prudemment env. 50 ml d'acide sulfurique concentré,  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 36 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,84 \text{ kg/l}$ , à 800 ml d'eau. Après refroidissement, porter à 1 l avec de l'eau et homogénéiser.
- 3.9. Solution de permanganate de potassium,  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ à } 0,1 \text{ mol/l}$   
Préparer une solution d'une concentration se situant entre 0,02 mol/l et 0,1 mol/l de façon à prévoir un volume d'environ 25 ml pour le titrage (6.1). Introduire à cet effet 3,2 à 15,8 g de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) pesé à 1 mg près dans un ballon jaugé de 1.000 ml, dissoudre dans l'eau, porter au trait et homogénéiser. Conserver à l'abri de la lumière et de l'air. Déterminer la concentration exacte en suivant la méthode décrite ci-après.

Dissoudre dans de l'eau 1,6 g de dihydrate d'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) pesé à 1 mg près dans un ballon jaugé de 250 ml. Porter au trait avec de l'eau et homogénéiser. Introduire à la pipette 25 ml de cette solution dans un Erlenmeyer de 300 ml et titrer avec la solution de permanganate de potassium à déterminer comme décrit dans le mode opératoire général (6.1). La concentration est obtenue par la formule suivante :

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,3173 \cdot m}{v}$$

dans laquelle :

$c_{\text{KMnO}_4}$  est la concentration de la solution de permanganate de potassium, en mol/l

$m$  est la masse du dihydrate d'acide oxalique pesé, en g

$v$  est le volume de la solution de permanganate de potassium utilisée, en ml

- 3.10. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), sec
- 3.11. Solution de chlorure ferrique,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 10\% \text{ m/v}$   
Dissoudre à nouveau 10 g de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100 ml d'eau. Agiter avant l'emploi.
- 3.12. Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
- 3.13. Solution de rouge de méthyle  
Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 60 ml d'éthanol ( $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96\%$ ) et porter à 100 ml avec de l'eau après mise en solution.
- 3.14. Acide acétique glacial =  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100\%$ ,  $\rho_{20} = 1,05 \text{ kg/l}$
- 3.15. Solution de permanganate de potassium,  $c(\text{KMnO}_4) = 1\% \text{ m/v}$   
Dissoudre 1 g de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) dans 100 ml d'eau.

3.16. Solution de benzoate d'ammonium,  $c(\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2) = 0,74 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 102,5 g de benzoate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ ) dans 1 l d'eau, homogénéiser et ajouter, si nécessaire, de l'ammoniaque (3.6.) jusqu'à l'obtention d'une réaction neutre contrôlée au rouge de méthyle (3.13.).

3.17. Solution de lavage

Diluer 100 ml de la solution de benzoate d'ammonium (3.16.) sous addition de 20 ml d'acide acétique glacial (3.14.) jusqu'à l'obtention de 1 l. Chauffer jusqu'à ébullition avant utilisation.

4. Appareillage

4.1. Creuset en platine, porcelaine ou quartz d'une capacité d'env. 50 ml

4.2. Four à moufle électrique à température réglable

5. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

6. Mode opératoire

6.1. Méthode générale

6.1.1. Extraction

Introduire 2 g de l'échantillon (cf. 6.2) pesé à 1 mg près dans un ballon jaugé de 200 ml, ajouter 100 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1) et 5 ml de la solution d'eau oxygénée (3.2). Agiter et laisser réagir durant 15 minutes. Porter à ébullition et maintenir légèrement à ébullition durant 30 minutes. Après refroidissement, porter au trait avec de l'eau, homogénéiser et filtrer.

### 6.1.2. Précipitation

Introduire à la pipette 50 ml du filtrat dans un bécher de 500 ml. Ajouter de l'eau jusqu'à un volume d'env. 100 ml. Ajouter 40 ml de la solution d'oxalate d'ammonium (3.3) et porter à ébullition. En cas de formation de précipité, ajouter goutte à goutte la quantité de solution d'acide chlorhydrique (3.1) nécessaire pour le dissoudre. Ajouter lentement sous agitation la solution d'acétate d'ammonium (3.4) jusqu'à l'apparition d'une précipitation. Le volume de cette solution ne doit toutefois pas dépasser 50 ml. Continuer ensuite à agiter durant une demi-minute, ajouter quelques gouttes de la solution de l'indicateur (3.5) et ensuite progressivement, tout en agitant, suffisamment de solution d'acétate d'ammonium (3.4) jusqu'au virage de la coloration jaune, via la coloration verte, au bleu-violet, sans toutefois dépasser un volume total de 50 ml de solution d'acétate d'ammonium. Si le virage ne s'est pas encore produit après 50 ml, ajouter goutte à goutte la quantité nécessaire d'ammoniaque (3.6). Laisser ensuite déposer le précipité au bain-marie bouillant. Ajouter encore 15 ml de la solution d'acétate d'ammonium (3.4), agiter, placer durant une heure au bain-marie bouillant, laisser refroidir et filtrer. Rincer le bécher et laver le précipité avec de l'ammoniaque dilué (3.7) sans dépasser au total 80 ml.

### 6.1.3. Titrage

Placer le filtre humide avec le précipité dans un Erlenmeyer de 300 ml, ajouter 100 ml de la solution d'acide sulfurique (3.8), chauffer à 80° C sous agitation régulière sur une plaque électrique et titrer avec la solution de permanganate de potassium (3.9) jusqu'à ce qu'une coloration rose persiste pendant une demi-minute.

6.2. Mode opératoire pour les échantillons dont la teneur en manganèse est supérieure à 0,4 %

6.2.1. Extraction

Préparer une solution suivant le mode opératoire général décrit sous le point 6.1.1.

6.2.2. Elimination des phosphates et du manganèse

Introduire à la pipette 25 à 100 ml du filtrat contenant au maximum 100 mg de  $P_2O_5$  dans un bécher de 500 ml. Si nécessaire, porter à 100 ml avec de l'eau. Ajouter 1 ml de la solution de chlorure ferrique (3.11) par 25 mg de  $P_2O_5$  présents et ensuite 10 g de chlorure d'ammonium (3.12). Neutraliser lentement à l'ammoniaque (3.6) sous agitation constante jusqu'au moment précis de l'obtention d'une coloration jaune par rapport au rouge de méthyle (3.13). Dès qu'un précipité se forme pendant la neutralisation, attendre une demiminute avant de poursuivre. Acidifier ensuite avec 1 ml d'acide acétique glacial (3.14). Ajouter 1 ml de la solution de permanganate de potassium (3.15) et encore 1 ml de cette solution par 5 mg de manganèse présents. Agiter et faire bouillir durant 2 minutes. Si la coloration violette a disparu, ajouter à nouveau du permanganate de potassium jusqu'à ce que la coloration persiste après ébullition. Laisser refroidir, transvaser dans un ballon jaugé de 200 ml, porter au trait avec de l'eau, homogénéiser et filtrer.

6.2.3. Précipitation et titrage

Introduire à la pipette 100 ml du filtrat dans un bécher de 500 ml. Ajouter 1 ml d'acide acétique glacial (3.14.) et 35 ml de la solution de benzoate d'ammonium (3.16.) et agiter. Ajouter 1,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1.) et agiter. Bouillir durant 5 minutes et filtrer immédiatement. Laver avec la solution de lavage bouillante (3.17.) qui est ajoutée au filtrat jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 200 ml. Ajouter 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1.) et 75 ml de la solution d'oxalate d'ammonium (3.3.). Procéder ensuite comme décrit sous les points 6.1.2. et 6.1.3. du mode opératoire général, à partir de l'addition de la solution d'oxalate d'ammonium.

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en procédant de la même façon que pour l'échantillon et en n'utilisant que les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai lors du calcul du résultat final.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en calcium soluble dans un acide minéral, exprimée en pour cent de la masse d'oxyde de calcium (CaO), selon la formule suivante :

$$w_{\text{CaO}} = \frac{0,14 \cdot (v_m - v_{\text{bl}}) \cdot c \cdot v_e}{m \cdot v_a} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

- $w_{\text{CaO}}$  est la teneur en calcium soluble dans un acide minéral, en % de CaO (m/m)
- $v_m$  est le volume de la solution de permanganate de potassium (3.9), en ml, utilisée pour le titrage de l'échantillon
- $v_{\text{bl}}$  est le volume de la solution de permanganate de potassium (3.9), en ml, utilisée pour l'essai à blanc
- $c$  est la concentration de la solution de permanganate de potassium (3.9), en mol/l
- $v_e$  est le volume de la solution extraite, en ml
- $m$  est la masse de l'échantillon à analyser, en g
- $v_a$  est le volume de la part aliquote du filtrat, en ml

*Observations :*

*Si le mode opératoire 6.2 a été suivi, appliquer la formule suivante :*

$$w_{\text{CaO}} = \frac{0,14 \cdot (v_m - v_{\text{bl}}) \cdot c \cdot v_e \cdot v_e'}{m \cdot v_a \cdot v_e'} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

- $v_e'$  est le volume de la solution obtenue après élimination des phosphates et du manganèse (6.2.2.), en ml
- $v_a'$  est le volume de la part aliquote du filtrat prélevé avant la précipitation (6.2.3), en ml

Pour convertir le résultat en une teneur en calcium exprimée en pour cent du poids de Ca, le résultat susmentionné est divisé par le facteur de conversion 1,399.

#### 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse dans les mêmes conditions en remplaçant toutefois l'échantillon par une même quantité de carbonate de calcium (3.10) et en tenant compte de l'observation 9.2. La teneur en calcium soluble dans un acide minéral, exprimée en CaO, est de 56,0 %.

#### 9. Observations

9.1. Si l'échantillon contient une matière organique, il est préalablement calciné de la manière suivante :

Déposer 5 g de l'échantillon pesés à 1 mg près dans un creuset (4.1). Placer celui-ci dans un four à moufle froid (4.2), porter à 550°C +/- 10° C et maintenir cette température durant 2 heures. Après refroidissement, transvaser les cendres dans un ballon jaugé de 200 ml. Opérer ensuite comme décrit ci-dessus.

9.2. Si une teneur supérieure à 50 % CaO est escomptée, prélever 25 ml de filtrat au lieu des 50 ml utilisés lors de la précipitation et y ajouter encore 2,5 ml de solution d'acide chlorhydrique (3.1).

9.3. Si des teneurs importantes en fer, aluminium, magnésium etc., sont à escompter, prélever également 25 ml du filtrat utilisé lors de la précipitation et ajouter 2,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1). Ajouter en outre de l'eau jusqu'à 200 ml au lieu de 100ml ainsi que 75 ml de la solution d'oxalate d'ammonium (3.3) au lieu de 40 ml.

---



**Méthode BNL-Ca-4 :****Détermination de la teneur en calcium et/ou en magnésium sous forme neutralisante****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en calcium et/ou en magnésium sous forme neutralisante. Cette méthode est applicable à tous les produits figurant au Chapitre I de l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'action basique d'un engrais est basée en pratique sur sa teneur en carbonates et/ou oxydes et/ou hydroxydes de calcium et de magnésium. Au cours d'une première opération, on transforme les oxydes et hydroxydes en carbonates en faisant barboter du dioxyde de carbone dans un mélange éthanol et eau, tenant la matière en suspension. Après élimination de l'alcool et de l'excès de dioxyde de carbone par ébullition, on dégage au cours d'une deuxième opération par une attaque acide la totalité du dioxyde de carbone combiné.

Ce dioxyde de carbone est absorbé sur chaux sodée et pesé. Si l'engrais ne contient pas d'oxydes et/ou hydroxydes de calcium et/ou de magnésium, on n'effectue que la deuxième opération.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) en bonbonne sous pression ou en bouteille munie d'un réducteur de pression
- 3.2. Solution d'éthanol,  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1\% \text{ v/v}$   
Diluer 10 ml d'éthanol,  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96\% \text{ v/v}$ , dans de l'eau jusqu'à l'obtention de 1000 ml.
- 3.3. Glaçons

- 3.4. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/l}$   
Mélanger prudemment 1 volume d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,19 \text{ kg/l}$ , avec 1,4 volume d'eau.
- 3.5. Chaux sodée (mélange d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ))
- 3.6. Gel de silice, en perles, anhydre, avec indicateur d'humidité
- 3.7. Acide sulfurique,  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 36 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,84 \text{ kg/l}$
- 3.8. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )

#### 4. Appareillage

L'appareillage à utiliser consiste principalement en verrerie spéciale (cf. figures 1, 2 et 3 dans l'Annexe). Une description des différentes pièces et des opérations requises pour rendre ces pièces prêtes à l'emploi est présentée ci-dessous.

- 4.1. Un ballon à 3 voies de 500 ml
- 4.2. Une canule plongeant à quelques millimètres du fond du ballon et terminée par une plaque de verre fritté  
Cette canule doit pouvoir être branchée à un courant de dioxyde de carbone (3.1) durant la première opération (9.1) et sur un tube purificateur d'air (contenant de la chaux sodée (3.5) et du gel de silice (3.6)) durant la deuxième opération (9.3).
- 4.3. Un réfrigérant à tube droit, de 25 cm de longueur efficace
- 4.4. Un flacon laveur pour vapeur d'eau, à préparer comme suit :  
Remplir le flacon sec avec des billes de verre lavées et séchées. Ajouter ensuite de l'acide sulfurique (3.7) jusqu'aux 2/3 de la hauteur. Préparer un autre flacon laveur pour chaque série de déterminations.

- 4.5. Deux absorbeurs de 350 ml pour le dioxyde de carbone, munis d'un fond poreux, à préparer comme suit :  
Remplir les flacons vides d'abord avec de la chaux sodée (3.5) jusqu'aux 2/3 de la hauteur et compléter ensuite avec du gel de silice (3.6). Le premier flacon est généralement saturé après une vingtaine d'analyses. Peser les deux absorbeurs avant le début de l'essai à 0,01 g près.
- 4.6. Une trompe à eau, à vide réglable
- 4.7. Un tube purificateur d'air cylindrique, d'une contenance de 100 ml, muni d'un robinet, à préparer comme suit :  
Remplir le tube jusqu'au 1/3 de la hauteur avec du gel de silice (3.6) et compléter ensuite avec de la chaux sodée (3.5).
- 4.8. Une ampoule cylindrique de 100 ml, munie d'un robinet et d'un bouchon, destinée à introduire l'acide chlorhydrique (3.4.) dans le ballon et fixée sur la troisième voie de ce ballon (4.1).
- 4.9. Une boule déflegmatrice.
5. **Préparation de l'échantillon à analyser**  
Voir Chapitre I.
6. **Mode opératoire**
  - 6.1. **Première opération**  
Peser à 1 mg près 2 à 5 g de l'échantillon à analyser et introduire cette quantité dans un ballon à trois voies (4.1). Ajouter 200 ml de la solution d'éthanol (3.2) et placer le ballon dans des glaçons (3.3).  
Raccorder la canule (4.2) au dioxyde de carbone (3.1) par le réducteur de pression et l'introduire dans le ballon (cf. 9.1).  
Faire barboter le dioxyde de carbone pendant au moins 6 heures.  
Raccorder le ballon à trois voies au réfrigérant (4.3), couper l'arrivée de gaz, boucher la troisième voie et faire bouillir pendant environ 45 minutes pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone et d'éthanol (cf. 9.2).

## 6.2. Deuxième opération

Installer l'appareillage conformément au point 9.3, toutefois sans raccordement aux absorbeurs pour le dioxyde de carbone et au flacon laveur pour la vapeur d'eau. Relier la trompe à eau au réfrigérant.

Fermer le robinet de l'ampoule (4.8), ajouter 50 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.4) et obturer l'ampoule.

Ouvrir le robinet du tube purificateur d'air (4.7). Eliminer le dioxyde de carbone dans le système en actionnant pendant 15 minutes la trompe à eau (4.6). Arrêter l'aspiration et, sans débrancher la trompe, laisser revenir ensuite à l'équilibre de pression (15 à 30 minutes).

Fermer le robinet du tube purificateur d'air et ouvrir le robinet de l'ampoule avec l'acide chlorhydrique (4.8) sans ôter le bouchon.

Laisser couler l'acide (3.4) goutte à goutte en réglant l'aspiration de telle manière que 2-3 bulles de gaz s'échappent par seconde de la trappe à vapeur d'eau. Pour pouvoir mieux apprécier la vitesse de l'aspiration du dioxyde de carbone, il est à recommander d'intercaler entre la boule déflegmatrice (4.9) et la trappe à vapeur d'eau, un barboteur à huile de paraffine.

Cinq minutes après l'introduction des dernières gouttes d'acide, mettre en marche le réfrigérant et porter lentement à ébullition le contenu du flacon à trois voies. Laisser bouillir 10 minutes en réglant la réfrigération et l'aspiration de telle manière que la condensation de la vapeur d'eau ne dépasse pas la boule déflegmatrice.

Arrêter ensuite le chauffage et ouvrir lentement le robinet du tube purificateur d'air. Régler l'aspiration de manière à maintenir le débit de 2-3 bulles de gaz par seconde. Arrêter l'aspiration après 15 minutes et laisser revenir l'équilibre de pression. Débrancher les absorbeurs de dioxyde de carbone et les peser rapidement à 0,01 g près.

L'augmentation de poids du premier absorbeur et éventuellement du second absorbeur donne le poids du dioxyde de carbone dégagé et absorbé. La pesée du deuxième absorbeur sert à vérifier si tout le dioxyde de carbone a effectivement été absorbé dans le premier. Ce n'est pas le cas si l'aspiration d'air a été trop forte ou si le premier absorbeur est saturé.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en calcium et/ou en magnésium sous forme neutralisante, exprimée en pour cent de la masse de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), selon la formule suivante :

$$w_{\text{CaCO}_3} = \frac{(M - M_0) \cdot f}{m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$w_{\text{CaCO}_3}$  est la teneur en calcium et/ou en magnésium sous forme neutralisante en %  $\text{CaCO}_3$  (m/m)

$M$  est la somme des masses des absorbeurs en g après la fin de l'essai

$M_0$  est la somme des masses des absorbeurs en g avant le début de l'essai

$f$  est le facteur de conversion du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CaCO}_3$ . Il s'élève à 2,274

$m$  est la masse de l'échantillon à analyser en g

## 8. Contrôle de la méthode

Effectuer l'analyse dans les mêmes conditions, toutefois en remplaçant l'échantillon par 2 g de carbonate de calcium (3.8) et en le soumettant uniquement à la deuxième opération. L'augmentation théorique de la masse est de 879,4 mg.

## 9. Figures

9.1. Figure 1

9.2. Figure 2

9.3. Figure 3

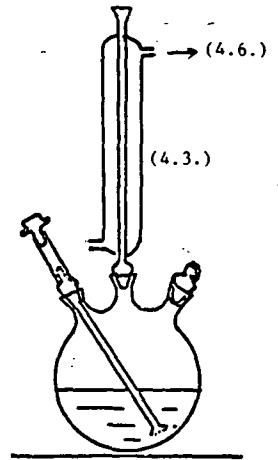
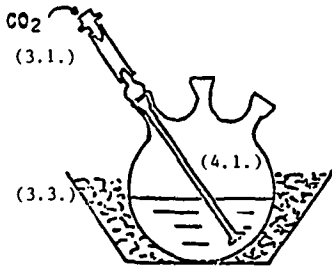
---

BNL-Ca-4

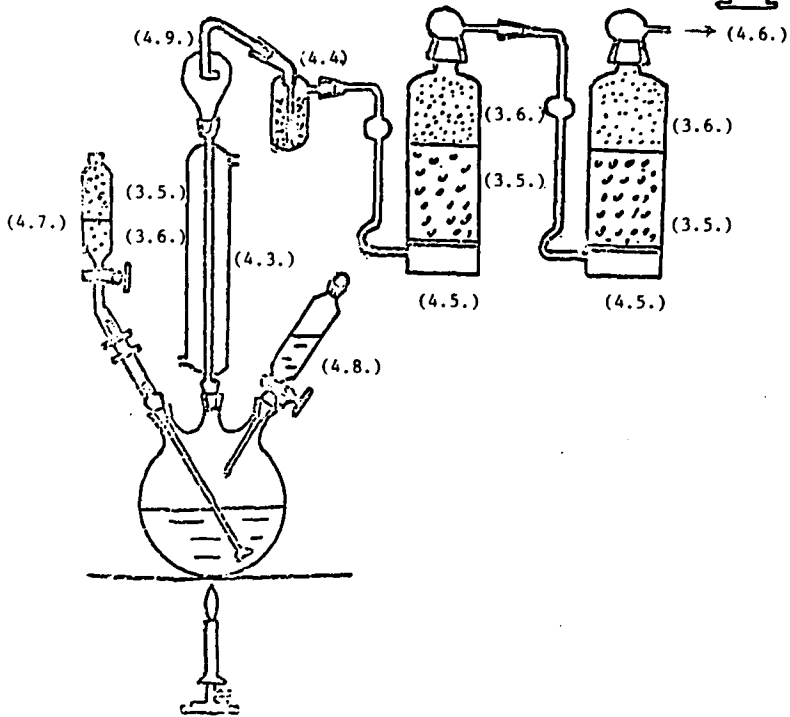
9.2. Figure 2

9. Figures

9.1. Figure 1



9.3. Figure 3



**Méthode BNL-Ca-5 :**  
**Détermination de l'équivalent-base**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de l'équivalent-base. La méthode est applicable aux produits mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation, pour lesquels soit le calcium soluble dans un acide minéral, soit le calcium et/ou le magnésium sous forme neutralisante est (sont) garanti(s).

**2. Principe**

Les engrais mêlés au sol exercent une action déterminée sur son acidité. La présence de métaux alcalins et alcalino-terreux, de composés azotés et phosphoriques dans les engrais joue un rôle important à cet égard. La présente méthode empirique vise à déterminer l'impact final des engrais sur le pH du sol. Elle consiste en trois déterminations, à savoir :

- une détermination du caractère basique des cendres par titrage acide ;
- une détermination de la teneur en azote total ;
- une détermination de la teneur en phosphore insoluble dans le citrate d'ammonium neutre.

L'équivalent-base est calculé à partir des résultats ainsi obtenus, et l'engrais est qualifié d' « acide », de « basique » ou de « neutre » en fonction de la valeur obtenue.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Solution de carbonate de sodium-saccharose,  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ ,  
 $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0,146 \text{ mol/l}$

Dissoudre 106 g de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou 286 g de carbonate de sodium décahydraté ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) et 50 g de saccharose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) dans 1 litre d'eau.

3.2. Solution de carbonate de sodium,  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ 

Préparer la même solution qu'au point 3.1, mais sans adjonction de saccharose.

3.3. Solution d'hydroxyde de sodium,  $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$ 

Peser 20 g d'hydroxyde de sodium exempt de carbonate (NaOH) et l'introduire dans un ballon jaugé de 1000 ml. Dissoudre dans de l'eau, porter à la graduation avec de l'eau et homogénéiser. Conserver la solution dans une bouteille en polyéthylène et éviter de l'exposer inutilement à l'air. Déterminer la concentration exacte suivant le mode opératoire suivant :

Peser à 1 mg près 1 g de phtalate d'hydroxyde de potassium exempt d'eau ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) dans un Erlenmeyer de 300 ml. Ajouter 50 ml d'eau et dissoudre en agitant. Ajouter 3 gouttes de solution indicateur de phénolphtaléine (3.3) et titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium à déterminer. La concentration est donnée par la formule ci-après :

$$c(\text{NaOH}) = \frac{4,895 \cdot m}{v}$$

où :

$c(\text{NaOH})$  est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, en mol/l

$m$  est la masse du phtalate d'hydroxyde de potassium pesé, en g

$v$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée, en ml

3.4. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ 

Diluer prudemment 83 ml d'acide chlorhydrique concentré,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,19 \text{ kg/l}$ , jusqu'à 1000 ml dans un ballon jaugé. Déterminer la concentration exacte par titrage avec la solution d'hydroxyde de sodium (3.3) par rapport à l'indicateur de bleu de bromothymol (3.5) ;



3.5. Solution indicateur de bleu de bromothymol  
Ajouter par frottement 0,5 g de bleu de bromothymol à 2ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.3), dissoudre dans de l'eau et porter à 500 ml avec de l'eau

3.6. Noir de charbon

#### 4. Appareillage

4.1. Capsule en porcelaine d'une contenance de 100 à 150 ml

4.2. Bain de sable

4.3. Bain-marie bouillant

4.4. Four à moufle électrique, à température réglable

4.5. pH-mètre muni d'une électrode de verre et d'une électrode de référence.  
Calibrer le mètre selon les instructions du fabricant avec les tampons appropriés.

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

#### 6. Mode opératoire

6.1. Mode opératoire pour les engrais contenant moins de 1 % d'azote nitrique :  
Peser à 1 mg près 0,25 g de l'échantillon à analyser et placer la prise d'essai dans une capsule en porcelaine (4.1). Ajouter à l'aide d'une pipette 10 ml de solution de carbonate de sodium-saccharose (3.1) et mélanger soigneusement avec la prise d'essai.

Enfoncer la capsule dans le bain de sable jusqu'à la hauteur du mélange. Chauffer prudemment et évaporer jusqu'à siccité complète. Pour éviter les pertes par projection, placer au-dessus du mélange un cône de papier filtre sans cendres de telle manière que la base du cône s'appuie entièrement sur la paroi interne de la capsule. Le sommet du cône est coupé pour former une cheminée d'échappement de 3 mm de diamètre.

Placer ensuite la capsule dans un four (4.4) réglé à 250° C (10° C et augmenter la température graduellement jusqu'à 575° C - 600° C. Laisser la capsule dans le four à cette température pendant 1 heure. Retirer la capsule du four et la laisser refroidir. Ajouter 50 ml d'eau, couvrir d'un verre de montre et ajouter prudemment à l'aide d'une pipette 30 ml de solution d'acide chlorhydrique (3.4) en le versant le long de la paroi de la capsule.

A la fin de l'effervescence, placer la capsule couverte pendant une heure sur un bain-marie bouillant (4.3).

Laisser refroidir sans filtrer la solution jusqu'à la température ambiante. Transférer le contenu quantitativement avec de l'eau dans un bécher de 150 ml. Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium (3.3.) jusqu'à pH 4,3 au moyen d'un pH-mètre (4.5.), en agitant continuellement.

- 6.2. Mode opératoire pour les engrais contenant plus de 1 % d'azote nitrique  
 Peser à 1 mg près 0,25 g de l'échantillon à analyser et placer la prise d'essai dans une capsule en porcelaine (4.1). Ajouter à l'aide d'une pipette 10 ml de solution de carbonate de sodium (3.2) et 0,25 g de noir de charbon (3.6) et mélanger soigneusement avec l'échantillon.  
 Enfoncer la capsule dans le bain de sable et continuer comme décrit au point 6.1.
- 6.3. Essai à blanc  
 Effectuer un essai à blanc comme suit :  
 Prélever à l'aide d'une pipette 10 ml de solution de carbonate de sodium (3.2) dans un Erlenmeyer de 250 ml. Ajouter prudemment 30 ml de solution d'acide chlorhydrique (3.4). Faire bouillir doucement pendant quelques minutes pour éliminer le CO<sub>2</sub>. Laisser refroidir. Titrer avec une solution d'hydroxyde de sodium (3.3) jusqu'à pH 4,3, de la même façon que pour l'échantillon.

#### 6.4. Détermination de la teneur en azote total

Déterminer la teneur en azote total suivant la méthode BNL-N-1 en présence d'azote nitrique, ou suivant la méthode BNL-N-4 en absence d'azote nitrique.

#### 6.5. Détermination de la teneur en phosphore insoluble dans le citrate d'ammonium neutre

Déterminer la teneur en phosphore soluble dans un acide minéral suivant la méthode BNL-P-1. Déterminer aussi la teneur en phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre suivant la méthode BNL-P-2. La différence entre le premier et le second résultat donne la teneur en phosphore insoluble dans le citrate d'ammonium neutre.

### 7. Calcul

L'équivalent-base est exprimé en un nombre entier négatif ou positif, qui correspond à la teneur en constituants à action acide, resp. basique, exprimée en pour cent en masse d'oxyde de calcium (CaO). Le calcul est effectué suivant la formule suivante, et le résultat est arrondi à un nombre entier :

$$EB = 5,608.(v_{bl} - v_m) - 1,001.w_N - 0,79.wp_2O_5$$

dans laquelle :

EB est l'équivalent-base

$v_{bl}$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium (3.3), en ml, utilisé pour l'essai à blanc

$v_m$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium (3.3), en ml, utilisé pour le titrage des cendres de l'échantillon

$w_N$  est la teneur en azote total, en % N (m/m)

$wp_2O_5$  est la teneur en phosphore, insoluble dans le citrate d'ammonium neutre, en %  $P_2O_5$  (m/m)

Observation

*Le facteur 5,608 ne s'applique que si les concentrations de la solution d'hydroxyde de sodium (3.3) et de la solution d'acide chlorhydrique (3.4) sont parfaitement égales à respectivement 0,5 mol/l et 1 mol/l. S'il y a un écart, il faut opérer la correction nécessaire.*

Pour l'expression du résultat, le nombre correspondant à l'équivalent-base est suivi de la dénomination « acide », « basique » ou « neutre », selon les possibilités suivantes :

- un engrais est acide si l'équivalent-base est inférieur à  $- 5$  ;
  - un engrais est basique si l'équivalent-base est supérieur à  $+ 5$  ;
  - un engrais est neutre si l'équivalent-base est compris entre  $- 5$  et  $+ 5$ .
-

## CHAPITRE V

## DETERMINATION DU SOUFRE ET DU SODIUM

**Méthode BNL-S-1 :****Détermination de la teneur en soufre provenant de sulfates, soluble dans l'eau****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en soufre provenant de sulfates, soluble dans l'eau. Cette méthode est applicable à tous les produits figurant au chapitre I, dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

Les sulfates sont mis en solution avec de l'eau et précipités sous forme de sulfate de baryum et déterminés par gravimétrie.

**3. Réactifs et accessoires**

- 3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$  ( $\rho_{20} = 1,19 \text{ kg/l}$ )
- 3.2. Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 8 \text{ mol/l}$   
Diluer prudemment 670 ml d'acide chlorhydrique (3.1) dans de l'eau jusqu'à l'obtention de 1 l.
- 3.3. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/l}$   
Diluer prudemment 250 ml d'acide chlorhydrique (3.1) dans de l'eau jusqu'à l'obtention de 1 l.
- 3.4. Sel dissodique de l'éthylènediamine tétracétate dihydrate ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.5. Solution de chlorure de baryum,  $c(\text{BaCl}_2) = 0,08 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 19,5 g de dihydrate de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (TOXIQUE !) dans 1 l d'eau et homogénéiser.
- 3.6. Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), anhydre

**4. Appareillage**

- 4.1. Agitateur rotatif, 35 à 40 rotations par minute
- 4.2. Bain-marie bouillant
- 4.3. Creuset filtrant de porcelaine, ouverture des pores de 5 à 15  $\mu\text{m}$   
Sécher le creuset immédiatement avant l'usage (4.4), laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,1 mg près.
- 4.4. Etuve réglée à une température de 140°C,  $\pm 5^\circ\text{C}$
- 4.5. Four électrique réglé à la température de 700°C,  $\pm 10^\circ\text{C}$

**5. Préparation de l'échantillon à analyser**

Voir Chapitre I.

**6. Mode opératoire****6.1. Extraction**

Peser à 1 mg près 2g de l'échantillon à analyser et l'introduire dans un ballon jaugé de 200 ml. Ajouter 100 ml d'eau et faire bouillir pendant 1 heure. Refroidir, porter à compléter avec de l'eau jusqu'au trait, homogénéiser et filtrer. Introduire à la pipette dans un bécher de 750 ml environ une aliquote de 25 ml de filtrat contenant au maximum 130 mg d'anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ ). Ajouter 4 ml de solution d'acide chlorhydrique (3.3) et porter le volume à environ 400 ml avec de l'eau. Homogénéiser. Si la solution est colorée, ajouter 1 g de dihydrate de tétracétate de méthylènediamine disodique (3.4) et mélanger. Dissoudre en soumettant à des rotations.

### 6.2. Détermination par gravimétrie

Porter la solution à ébullition et ajouter en agitant 75 ml d'une solution de chlorure de baryum bouillant (3.5). Ajouter quelques morceaux de papier filtre exempt de cendres et maintenir le liquide encore environ une demi-heure à ébullition. Placer le bécher avec son contenu sur un bain-marie bouillant (4.2) et laisser décanter pendant environ une heure et demie. Filtrer à chaud sur un creuset filtrant préalablement séché et taré (4.3). Laver le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit pratiquement exempt de chlore. Essuyer l'extérieur et le dessous du creuset avec du papier et sécher pendant une demi-heure dans une étuve (4.4). Calciner ensuite pendant une heure dans un four (4.5). Refroidir dans un dessiccateur et peser le creuset avec son contenu à 0,1 mg près.

### 6.3. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc de la même manière que pour l'échantillon, uniquement avec les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai pour le calcul du résultat final.

## 7. Calcul

Calculer la teneur en soufre soluble dans l'eau provenant de sulfates et exprimée en pour cent de masse d'anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ ) selon la formule suivante:

$$W_{\text{SO}_3} = \frac{0,343 \cdot (M - M_0) \cdot v_e}{v_a \cdot m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle:

$W_{\text{SO}_3}$  est la teneur en soufre soluble dans l'eau et provenant de sulfates, en % de  $\text{SO}_3$  (m/m)

M est la masse du creuset avec le précipité, en g

$M_0$  est la masse du creuset à vide, en g

$v_e$  est le volume de la solution d'extraction, en ml

$v_a$  est le volume de l'aliquot du filtrat, en ml

m est la masse de l'échantillon à analyser, en g

0,343 est le facteur de conversion du sulfate de barium de ( $\text{BaSO}_4$ ) à anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ )

**8. Contrôle de la méthode**

Effectuer l'analyse dans les mêmes conditions en remplaçant toutefois l'échantillon par une même quantité de sulfate de sodium (3.6.). La teneur en soufre soluble dans l'eau est de 56,4 %.

**9. Observations**

- 9.1. Si l'échantillon contient des matières organiques, le précipité doit être calciné pendant 2 heures à 800° C.
  
  - 9.2. Si l'aliquot introduite à la pipette contient plus de 2,5 mg d'azote nitrique, ajouter 25 ml de solution d'acide chlorhydrique (3.2) et mélanger. Evaporer à sec dans ou sur un bain-marie bouillant (4.2) et dissoudre le résidu dans environ 400 ml d'eau bouillante. Refroidir à température ambiante, ajouter 4 ml de solution d'acide chlorhydrique (3.3) et homogénéiser. Continuer selon le point 6.1.
-



**Méthode BNL-S-2 :**  
**Détermination de la teneur en soufre dans l'urée enrobée de soufre**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour déterminer la teneur en soufre dans l'urée enrobée de soufre. La méthode s'applique exclusivement à l'urée enrobée de soufre.

**2. Principe**

Le soufre élémentaire est extrait au disulfure de carbone. L'extrait est évaporé et le résidu est pesé après séchage.

**3. Réactifs et accessoires**

Disulfure de carbone ( $CS_2$ ) (*TOXIQUE ET EXTREMEMENT INFLAMMABLE!*)

**4. Appareillage**

4.1. Extracteur selon Soxhlet ou appareil équivalent, pourvu de cartouches à extraction exemptes de matière grasse

4.2. Evaporateur rotatif sous vide

4.3. Etuve pourvue d'un système de ventilation, réglée à 90°C

4.4. Ballon d'extraction de 100 ml, pourvu d'un col rodé et de quelques perles de verre

Sécher le ballon contenant les perles avant de commencer l'analyse dans une étuve (4.3.). Refroidir dans un dessiccateur et peser à 1 mg près.

**5. Préparation de l'échantillon**

Voir chapitre I point 4.2. La détermination est effectuée sur un échantillon broyé.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Mode opératoire pour l'échantillon

Introduire 2 g d'échantillon, pesé à 1 mg près, dans une cartouche à extraction (4.1), et recouvrir la prise d'essai d'un tampon de coton dégraissé. Placer la cartouche dans l'extracteur (4.1). Extraire avec 30 ml de disulfure de carbone (3) pendant 6 heures, l'extrait étant recueilli dans un ballon d'extraction (4.4).

Adapter le ballon à l'évaporateur (4.2.). Réduire la pression et évaporer complètement le solvant. Sécher le ballon dans l'étuve pendant 1 h (4.3). Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à 1mg près.

### 6.2. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc de la même manière que pour l'échantillon, uniquement avec les réactifs. Tenir compte du résultat de cet essai pour le calcul du résultat final.

## 7 Calcul

Calculer la teneur en soufre dans l'urée enrobée de soufre, exprimée en pour cent de masse de soufre (S), selon la formule suivante :

$$w_s = \frac{(M - M_0)}{m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$w_s$  est la teneur en soufre de l'urée enrobée de soufre, en % S (m/m)

M est la masse du ballon d'extraction avec le résidu sec, en g

$M_0$  est la masse du ballon d'extraction avant le début de l'analyse, en g

m est la masse de l'échantillon à analyser, en g

---

**BNL-Na-1 :****Détermination de la teneur en sodium soluble dans l'eau****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit la détermination de la teneur en sodium soluble dans l'eau. Elle est applicable à tous les produits mentionnés dans le chapitre I de la Réglementation pour lesquels une garantie peut être donnée pour la teneur en oxyde de sodium soluble dans l'eau.

**2. Principe**

Les sels sodiques sont mis en solution avec de l'eau. La substance organique est éliminée avec de l'eau bromée et la teneur en sodium est déterminée par photométrie de flamme en présence de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$** 

Ajouter 500 ml d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCL}) = 12 \text{ mol/l}$ ,  $p_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ , à 500 ml d'eau. Mélanger et refroidir.

**3.2. Solution saturée de brome dans l'eau (eau bromée)**

Ajouter 100 ml d'eau à 5 g de brome (TOXIQUE !) et secouer vigoureusement. Eliminer régulièrement et prudemment la surpression

**3.3. Chlorure de césium ( $\text{CsCl}$ )****3.4. Nitrate d'aluminium nonahydraté [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]****3.5. Solution tampon**

Dissoudre 50 grammes de chlorure de césium (3.3) et 250 grammes de nitrate d'aluminium nonahydraté (3.4) dans de l'eau, porter à 1000 ml avec de l'eau et mélanger. Conserver cette solution dans un flacon en matière synthétique

**3.6. Chlorure de sodium déshydraté ( $\text{NaCl}$ )**

Sécher le chlorure de sodium directement avant usage pendant 2 heures à  $300^\circ \text{C}$ . Refroidir à température ambiante dans un dessiccateur.

- 3.7. Solution standard de sodium, 1000 mg Na/l  
Dissoudre 2,542 grammes de chlorure de sodium (3.6) dans l'eau, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (3.1), porter à 1000 ml avec de l'eau et mélanger.

**4. Appareillage**

- 4.1. Agitateur rotatif, 35 à 40 rotations par minute
- 4.2. Photomètre à flamme approprié pour des mesures à une longueur d'onde de 589 nm  
Il faut suivre rigoureusement les recommandations du fabricant pour le réglage de l'appareil et l'exécution des mesures.

**5. Préparation de l'échantillon à analyser**

Voir Chapitre I.

**6. Mode opératoire**

**6.1. Extraction**

Introduire environ 5 grammes de l'échantillon à analyser - pesé à 1 mg près - dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter environ 400 ml d'eau. Placer le ballon dans un agitateur rotatif (4.1) et le soumettre à des rotations pendant une demi-heure. Porter à 500 mg avec de l'eau et mélanger.

**6.2. Préparation de la solution pour la détermination proprement dite**

**6.2.1. En l'absence de matière organique**

Filter la solution. Introduire à l'aide d'une pipette 50 ml du filtrat dans un ballon jaugé de 500 ml, ajouter 300 ml d'acide chlorhydrique (3.3), porter à 500 ml avec de l'eau et mélanger.

#### 6.2.2. En présence de matière organique

Laisser sédimenter la solution pendant 1 heure. Introduire à l'aide d'une pipette 50 ml du liquide susmentionné dans un becher de 300 ml. Ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (3.1) et 10 ml d'eau bromée (3.2) et soumettre à des rotations. Laisser bouillir pendant une demi-heure. Laisser refroidir et rincer la solution à l'eau dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter à 500 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer (cf. observations).

#### 6.2.3. Détermination proprement dite

Introduire à l'aide d'une pipette une partie aliquote de la solution limpide obtenue selon 6.2.1 ou 6.2.2 contenant au maximum 1 mg de sodium dans un ballon jaugé de 100 ml. Ajouter 10 ml de solution tampon (3.5), porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger. Déterminer l'intensité de l'émission de la flamme à l'aide du photomètre de flamme (4.2).

#### 6.2.4. Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc comme pour l'échantillon exclusivement avec le réactif. Calculer le résultat final en tenant compte du résultat de cette détermination.

#### 6.2.5. Courbe de calibrage

Introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution standard (3.7) dans un ballon jaugé de 250 ml, porter au trait avec de l'eau et mélanger. Introduire à l'aide d'une pipette 0; 5; 10; 15; 20 et 25 ml de cette solution dans des ballons jaugés de 100 ml. Ajouter à chaque ballon 10,0 ml de solution tampon (3.5), porter à 100 ml avec de l'eau et mélanger. Ces solutions contiennent respectivement 0; 0,2 ; 0,4; 0,6; 0,8 et 1,0 mg de sodium. Déterminer l'intensité de l'émission de la flamme de ces solutions. Etablir une courbe de calibrage en considérant l'intensité comme une fonction de la concentration de sodium. Déterminer sur cette base la concentration dans la solution de l'échantillon et la solution à blanc.

### 7. Calcul

Calculer la teneur en sodium, exprimée en pour cent de masse d'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), selon la formule suivante:

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{(C_m - C_b) \cdot f \cdot D \cdot v_e}{m \cdot 10^6} \cdot 100 \%$$

dans laquelle:

$W_{\text{Na}_2\text{O}}$  est la teneur en sodium (%  $\text{Na}_2\text{O}$  m/m) soluble dans l'eau

$C_m$  est la concentration en sodium en mg Na/l de la solution-échantillon

$C_b$  est la concentration en sodium en mg Na/l de la solution-témoin

$f$  est le facteur de conversion de sodium (Na) en oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

Celui-ci s'élève à 1,348

$D$  est le facteur de dilution compte tenu des étapes successives de dilution de la solution de l'extrait jusqu'à la solution à mesurer

$v_e$  est le volume en ml de la solution d'extraction

$m$  est la masse en g de l'échantillon à analyser

### 8. Observations

S'il n'est pas possible d'obtenir un filtrat limpide selon la méthode définie sous 6.2.2, il convient d'évaporer à sec 50 ml du liquide susmentionné dans une capsule à 140° C. Obturer la capsule avec un couvercle et incinérer pendant 3 heures à 550° C. Rincer après refroidissement le couvercle avec 30 ml d'acide chlorhydrique (3.1), recueillir l'acide chlorhydrique dans la capsule et placer cette dernière pendant 30 minutes dans un bain-marie bouillant. Transvaser ensuite le contenu avec de l'eau dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter à 500 ml avec de l'eau après refroidissement, mélanger et filtrer. Pour la suite des opérations, se référer à la description sous 6.2.3.

## CHAPITRE VI

### DETERMINATION DIVERSES

#### Méthode BNL-DIV-1 :

#### Détermination de la teneur en matières organiques

##### 1. Objet et domaine d'application

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en matières organiques. Cette méthode est applicable à tous les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation pour lesquels une garantie peut être donnée pour la teneur en matières organiques.

##### 2. Principe

Le matériel à analyser est traité avec une solution d'acide trichloracétique. Après centrifugation et élimination du liquide, le résidu est séché et pesé. Le résidu sec est ensuite calciné, et les cendres sont pesées. La teneur en matières organiques est calculée à partir de la différence entre ces deux pesées.

##### 3. Réactifs et accessoires

- 3.1. Acide trichloracétique ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ) anhydre (*TOXIQUE !*)
- 3.2. Solution d'acide trichloracétique,  $c(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 1,22 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 200 g d'acide trichloracétique (3.1) dans 1000 ml d'eau.
- 3.3. Filtre plissé exempt de cendres, diamètre environ 18,5 cm

##### 4. Appareillage

- 4.1. Centrifugeuse capable de développer une force centrifuge relative de 1500 g avec tubes de centrifugation d'une contenance de plus de 50 ml
- 4.2. Capsule en platine d'une contenance de 100 ml environ
- 4.3. Etuve électrique à température réglable
- 4.4. Four à moufle électrique à température réglable

## 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Voir Chapitre I.

## 6. Mode opératoire.

### 6.1. Mode opératoire général

Peser à 1 mg près 1,5 g de l'échantillon à analyser et introduire cette quantité dans un tube de centrifugation (4.1). Ajouter 50 ml de la solution d'acide trichloracétique (3.2). Laisser reposer une demi-heure et agiter prudemment toutes les 10 minutes à la baguette. Rincer la baguette avec un peu d'eau, et centrifuger durant 15 minutes avec une force relative d'au moins 1500 g. Filtrer le liquide surnageant sur un filtre plissé (3.3) et transvaser le résidu avec de l'eau dans une capsule en platine (4.2). Transférer aussi le résidu du tube de centrifugation avec de l'eau dans la capsule. Evaporer à sec dans un bain-marie bouillant sous une hotte de laboratoire.

Sécher ensuite la capsule avec son contenu dans une étuve (4.3) pendant 3 heures à  $140^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à 1 mg près. Carboniser lentement et soigneusement sur un brûleur à gaz et achever la calcination en plaçant la capsule pendant 2 heures dans un four à moufle (4.3) à  $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ . Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à nouveau à 1 mg près.

### 6.2. Mode opératoire pour les produits liquides, sirupeux ou pâteux

Peser à 1 mg près une prise d'essai de maximum 25 g contenant 1 à 2 g de matière sèche et l'introduire dans un tube de centrifugation (4.1). Ajouter 10 g d'acide trichloracétique (3.1.) et puis de l'eau jusqu'à l'obtention d'un volume total de 50 ml environ. Poursuivre comme décrit dans le mode opératoire général.



**7. Calcul**

Calculer la teneur en matières organiques, exprimée en % de la masse, selon la formule suivante :

$$W_{mo} = \frac{(M_d - M_a)}{m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$W_{mo}$  est la teneur en matières organiques, en % (m/m)

$M_d$  est la masse de la capsule avec le résidu sec, en g

$M_a$  est la masse de la capsule avec le résidu de calcination, en g

$m$  est la masse de la prise d'essai, en g

**8. Observation**

La teneur en matières organiques est obtenue en appliquant cette méthode conventionnelle à l'acide trichloracétique. L'utilisation de l'acide trichloracétique permet d'éliminer préalablement la matière organique facilement soluble à faible valeur agronomique ainsi que les nitrates susceptibles de perturber la calcination.

---

**Méthode BNL-Div-2 :**  
**Détermination de la teneur en matière sèche**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en matière sèche. La méthode est applicable à tous les produits figurant dans l'annexe I de la Réglementation.

**2. Principe**

L'échantillon est séché pendant 5 heures à 105° C. La masse du résidu sec constitue une mesure pour la détermination de la teneur en matière sèche.

**3. Réactifs et accessoires**

3.1. Hydroxyde de sodium (NaOH), en pastilles

3.2. Silicagel, anhydre, en granules d'un diamètre de 2 à 5 mm, avec indicateur de saturation

Activer, si nécessaire, le silicagel immédiatement avant usage en disposant environ 100 g dans une capsule d'évaporation (4.1) que l'on chauffe pendant 2 heures à 105°C.

3.3. Sable de mer, traité préalablement comme suit

Suspendre le sable dans une solution d'acide chlorhydrique ( $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ ) et le laver avec de l'eau déminéralisée jusqu'à élimination complète de l'acidité. Sécher ensuite dans une étuve et calciner à 650° C dans un four à moufle.

#### 4. Appareillage

- 4.1. Capsule d'évaporation en verre, en porcelaine ou en métal
- 4.2. Etuve à température réglable
- 4.3. Exsiccateur muni d'une capsule avec de l'hydroxyde de sodium (3.1)
- 4.4. Exsiccateur muni d'une capsule avec du silicagel (3.2)
- 4.5. Pèse-filtres d'un diamètre de 70 à 80 mm munis d'un couvercle.

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

##### 5.1. Méthode générale

Tamiser l'échantillon à l'aide d'un tamis à ouverture de mailles de 1 mm et moule le résidu jusqu'à ce qu'il traverse entièrement le tamis. En présence de sels de potassium et/ou de magnésium, l'échantillon doit être moulu jusqu'à ce qu'il traverse un tamis à ouverture de mailles de 0,5 mm. Mélanger le matériel à analyser ainsi obtenu.

##### Observation

*Les engrais cités au paragraphe 4.1 du chapitre I ne peuvent être pulvérisés.*

##### 5.2. Cas particuliers

###### 5.2.1. Mode opératoire pour les produits liquides, sirupeux et pâteux

Homogénéiser soigneusement l'échantillon destiné à l'analyse à l'aide d'une baguette ou par agitation.

###### 5.2.2. Mode opératoire pour produits humides susceptibles de perdre de l'humidité lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Peser 100 g de l'échantillon à 0,1 g près (masse  $M_1$ ) et introduire cette quantité dans une capsule d'évaporation (4.1), préalablement pesée elle aussi à 0,1 g près (masse  $M_0$ ). Placer la capsule dans une étuve à 70°C +/- 3°C et chauffer jusqu'à élimination de la majeure partie de l'humidité. Retirer la capsule de l'étuve, laisser refroidir à l'air pendant deux heures et peser à 0,1 g près (masse  $M_2$ ). Poursuivre selon la méthode 5.1.

5.2.3. Mode opératoire pour les produits humides susceptibles de perdre de l'humidité et en même temps de se carbonater lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Peser 100 g de l'échantillon à 0,1 g près (masse  $M_1$ ) et introduire cette quantité dans une capsule d'évaporation (4.1), préalablement pesée elle aussi à 0,1 g près (masse  $M_0$ ). Placer la capsule dans un exsiccateur (4.3) jusqu'à élimination de la majeure partie de l'humidité. Retirer la capsule de l'exsiccateur et peser à 0,1 g près (masse  $M_2$ ). Poursuivre selon la méthode 5.1.

## 6. Mode opératoire

6.1. Mode opératoire pour les cas visés aux points 5.1, 5.2.2 et 5.2.3

Peser à 1 mg près 5 g de l'échantillon destiné à l'analyse (masse  $m_1$ ) et introduire cette quantité dans un pèse-filtre (4.5), préalablement pesé lui aussi à 1 mg près (masse  $m_0$ ). Placer le pèse-filtre et le couvercle pendant 5 heures dans une étuve à  $105^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ . Fermer le pèse-filtre, le placer dans un exsiccateur (4.4), laisser refroidir et peser à 1 mg près (masse  $m_2$ ).

6.2. Mode opératoire pour les produits liquides

Peser à 0,01 g près 25 g de l'échantillon destiné à l'analyse (masse  $m_1$ ) et introduire cette quantité dans une capsule d'évaporation (4.1), préalablement pesée elle aussi à 0,01 g près (masse  $m_0$ ). Placer la capsule dans un bain-marie bouillant jusqu'à dessiccation presque complète. Placer ensuite la capsule pendant 5 heures dans une étuve à  $105^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ . Refroidir la capsule dans un exsiccateur (4.4) et peser à 0,01 g près (masse  $m_2$ ).

6.3. Mode opératoire pour les produits à consistance pâteuse ou sirupeuse

Placer 5 g de sable de mer (3.3) dans un pèse-filtre (4.5) et peser à 1 mg près (masse  $m_0$ ). Peser aussi à 1 mg près 5 g de l'échantillon destiné à l'analyse (masse  $m_1$ ) et introduire cette quantité dans le pèse-filtre (4.5). Mélanger l'échantillon à l'aide de la baguette avec le sable. Rincer la baguette avec une quantité minimale d'eau. Placer le pèse-filtre et le couvercle pendant 5 heures dans une étuve à  $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Fermer le pèse-filtre, le placer dans un exsiccateur (4.4), laisser refroidir et peser à 1 mg près (masse  $m_2$ ).

7. Calcul

Calculer la teneur en matière sèche, exprimée en % de la masse, selon les formules suivantes :

7.1. S'il y a eu dessiccation directe de l'échantillon :

$$W_{MS} = \frac{(m_2 - m_0)}{m_1} \cdot 100 \%$$

Dans cette formule :

$W_{MS}$  = la teneur en matière sèche, en % (m/m)

$m_0$  = la masse en g du pèse-filtre, éventuellement avec le sable de mer, ou de la capsule d'évaporation

$m_1$  = la masse en g de l'échantillon destiné à l'analyse

$m_2$  = la masse en g du pèse-filtre ou de la capsule d'évaporation avec le résidu sec

7.2. S'il y a eu prédessiccation lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse (les cas 5.2.2 et 5.2.3) :

$$W_{MS} = \frac{(M_2 - M_0)}{M_1} \cdot \frac{(m_2 - m_0)}{m_1} \cdot 100 \%$$

Dans cette formule :

$W_{MS}$  = la teneur en matière sèche, en % (m/m)

$M_0$  = la masse en g de la capsule d'évaporation

$M_1$  = la masse en g de l'échantillon prélevé lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

$M_2$  = la masse en g de la capsule d'évaporation avec le résidu sec

$m_0$  = la masse en g du pèse-filtre, éventuellement avec le sable de mer, ou de la capsule d'évaporation

$m_1$  = la masse en g de l'échantillon destiné à l'analyse

$m_2$  = la masse en g du pèse-filtre ou de la capsule d'évaporation avec le résidu sec

---

## **Méthode BNL-Div-3 : Détermination de la finesse**

### **Introduction**

Conformément à la norme ISO 8157, on entend par « tamisage » l'opération de séparation d'un ensemble d'éléments selon leur grosseur en employant un ou plusieurs tamis. Dans cette définition, « éléments » signifie les parties constitutives de la matière solide quelle qu'en soit la grosseur. La séparation des éléments peut se faire tant par voie sèche que par voie humide.

Le tamisage par voie sèche est généralement considéré comme la méthode générale. C'est aussi la seule manière pour déterminer la finesse des produits hydrosolubles. Cette méthode n'est pas appropriée pour les produits qui obturent les mailles du tamis, par exemple suite à l'agglomération des particules. Il convient d'analyser ces produits selon la méthode du tamisage par voie humide.

Le tamisage par voie humide s'applique par ailleurs aux poudres et produits pâteux humides. La méthode humide est aussi la seule manière pour déterminer la finesse des éléments de base des produits granulés. Comme, en cas de tamisage humide, la finesse est exprimée sur la matière sèche, la teneur en matière sèche doit aussi être déterminée.

**Méthode BNL-Div-3-a :**  
**Détermination de la finesse par tamisage à sec**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la finesse. Cette méthode est applicable aux produits mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation, pour lesquels une garantie de finesse peut être donnée.

Les produits suivants sont exclus :

- les produits très humides, tels que les boues et les suspensions ;
- les produits d'apparence mouillée qui, lors de la dessiccation préalable, s'agglomèrent tellement que les propriétés granulométriques sont modifiées d'une manière irréversible ;
- les produits granulés et compactés dans lesquels la finesse des éléments de base doit être déterminée ;
- les engrais CE qui font l'objet d'une méthode CE pour la finesse.

**2. Principe**

L'échantillon est tamisé à sec avec un ou plusieurs tamis au moyen d'un tamiseur mécanique. La finesse au tamis de x mm est la fraction de la matière qui a franchi ce tamis bien déterminé.

**3. Appareillage et accessoires**

- 3.1. Tamiseur mécanique, à vibrations verticales ou à secousses horizontales, muni d'un fond de tamis approprié, de tamis (3.2.) et d'un couvercle
- 3.2. Tamis circulaires, d'un diamètre de 200 mm, d'une hauteur de 50 mm, à mailles carrées pour ouvertures inférieures à 1 mm, et passoirs ou tamis à trous ronds pour ouvertures supérieures ou égales à 1 mm



#### 4. Préparation de l'échantillon à analyser

##### 4.1. Méthode générale

Traiter l'échantillon pour laboratoire (échantillon final), de 500 g minimum, de telle sorte qu'il devienne représentatif de l'échantillon global (voir Directive 77/535/CEE méthode 1).

##### 4.2. Méthode pour des échantillons hétérogènes

Si l'échantillon remis au laboratoire comporte tant de gros morceaux qu'il est impossible d'en séparer une portion représentative de 50 g, considérer alors comme échantillon à analyser la totalité de la matière disponible.

##### 4.3. Méthode pour les produits humides

Si le colmatage du tamis se produit lors du tamisage du produit humide et si la dessiccation préalable n'entraîne pas d'agglomération, appliquer une dessiccation préalable comme décrit dans la méthode BNL-div-2.

#### 5. Mode opératoire

##### 5.1. Mode opératoire pour un échantillon homogène

Peser à 0,01 g près le ou les tamis vides et le fond du ou des tamis avant de commencer l'essai. Placer le ou les tamis et le fond du ou des tamis sur le tamiseur, les tamis aux plus grandes ouvertures étant disposés en haut. Peser à 0,01 g près (masse  $m$ ) 50 g de l'échantillon à analyser et déposer cette quantité sur le tamis supérieur. Disposer le couvercle sur le tamiseur et tamiser durant exactement 10 minutes. Peser le fond du tamis avec le contenu à 0,01 g près. Ecarter le refus se trouvant sur le fond du tamis. Remettre le tamiseur en marche pendant une minute et peser le fond du tamis avec le contenu. Si le contenu est supérieur à 0,25 g au dernier pesage, tamiser à nouveau pendant une minute. Répéter cette opération jusqu'à l'obtention d'une masse inférieure à 0,25 g au dernier pesage. Peser enfin à 0,01 g près chaque tamis avec son contenu (le refus). Déterminer pour chaque tamis la masse du refus à partir de la différence entre le pesage avec et sans contenu.

Observation

Pour un tamis à ouvertures inférieures à 0,2 mm, le dessous doit être nettoyé à la brosse, et la matière ainsi obtenue doit être ajoutée avant le pesage au refus du tamis ou au fond du tamis.

## 5.2. Mode opératoire pour un échantillon hétérogène

Tamiser à la main l'échantillon à analyser sur un tamis taré à ouverture de mailles de 5 mm. Homogénéiser la fraction tamisée en mélangeant vigoureusement. Peser le refus et mettre cette fraction de côté. Continuer comme décrit au point 5.1 en prenant comme prise d'essai 50 g de la fraction tamisée et homogénéisée.

## 6. Calcul

Calculer la finesse au tamis à ouverture de mailles de x mm, exprimée en pour cent de la masse, selon les formules suivantes :

## 6.1. Calcul des échantillons homogènes :

$$F_x = \frac{\left( m - \sum_{i=1}^n r_i \right)}{m} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$F_x$  est la finesse au tamis de x mm, en % (m/m)

m est la masse de la prise d'essai, en g

$\sum_{i=1}^n r_i$  est la somme des masses des refus des tamis 1 à n inclus

$r_i$  est la masse du refus sur chaque tamis d'une ouverture de maille supérieure ou égale à x mm, en g

i est l'indice qui varie de 1 à n, dans l'ordre décroissant de l'ouverture des mailles, de sorte que 1 renvoie au tamis supérieur et n au tamis de x mm.

## 6.2. Calcul des échantillons hétérogènes :

$$F_x = \frac{\left( m - \sum_{i=1}^n r_i \right)}{m} \cdot \frac{(p - q)}{p} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$F_x$  est la finesse au tamis de  $x$  mm, en % (m/m)

$m$  est la masse de la prise d'essai prélevée sur la fraction tamisée sur 5 mm, en g

$\sum_{i=1}^n r_i$  est la somme des masses des refus des tamis 1 à  $n$  inclus

$r_i$  est la masse du refus sur chaque tamis d'une ouverture de maille supérieure ou égale à  $x$  mm, en g

$i$  est l'indice qui varie de 1 à  $n$ , dans l'ordre décroissant de l'ouverture des mailles, de sorte que 1 renvoie au tamis supérieur et  $n$  au tamis de  $x$  mm

$p$  est la masse de la prise d'essai, traitée lors du tamisage sur 5 mm, en g

$q$  est la masse du refus sur le tamis de 5 mm, en g.

**Méthode BNL-Div-3-b :****Détermination de la finesse par tamisage humide****1 Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la finesse. Cette méthode est applicable aux produits mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation, qui présentent les caractéristiques suivantes :

- les produits très humides, comme les boues et les suspensions ;
- les produits d'apparence mouillée qui s'agglomèrent lors de l'application de la méthode BNL-Div-3-a (dessiccation préalable) de telle sorte que les propriétés granulométriques se modifient de manière irréversible ;
- les produits granulés et compactés dans lesquels la finesse des éléments de base doit être déterminée.

**2 Principe**

La prise d'essai est tamisée à l'eau à l'aide d'un ou de plusieurs tamis dans un tamiseur mécanique. Le refus est ensuite séché. La finesse au tamis de  $x$  mm est la fraction sèche de la matière qui a franchi ce tamis bien déterminé.

Pour la détermination de la finesse des éléments de base des produits granulés, la prise d'essai est désagrégée dans l'eau avant le tamisage.

**3 Appareillage et accessoires**

- 3.1. Tamiseur mécanique, à vibrations verticales ou à secousses horizontales, muni d'un fond de tamis approprié, de tamis (3.2) et d'un couvercle à gicleur
- 3.2. Tamis ronds, d'un diamètre de 200 mm, d'une hauteur 50 mm, à mailles carrées pour ouvertures inférieures à 1 mm, et passoires à trous ronds pour ouvertures de 1 mm ou plus
- 3.3. Etuve à température réglable

#### 4. Préparation de l'échantillon à analyser

Traiter l'échantillon pour laboratoire (échantillon final), de 500 g au minimum, de telle sorte qu'il devienne représentatif de l'échantillon global (voir Directive 77/535 CEE, méthode 1).

#### 5. Mode opératoire

##### 5.1. Mode opératoire général

Avant de commencer l'essai, peser pour chaque tamis à utiliser un béccher vide, sec de 200 ml, à 0,01 g près. Placer le ou les tamis et le fond du ou des tamis sur le tamiseur, les tamis aux plus grandes ouvertures étant disposés en haut. Peser 50 g de l'échantillon à analyser à 0,01 g près (masse  $m$ ) et déposer cette quantité sur le tamis supérieur. Disposer le couvercle sur l'appareil, ouvrir la prise d'eau et tamiser pendant exactement 10 minutes. Régler le débit d'eau à 2 à 2,5 litres par minute. Transvaser à l'eau le refus de chaque tamis dans un béccher de 200 ml, pesé préalablement à 0,01 g près. Laisser décanter le refus et éliminer autant que possible le liquide surnageant en veillant à ne pas entraîner de matière sédimentée. Placer le ou les bécchers pendant 5 heures dans une étuve (3.3.) à  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,01 g près. Déterminer pour chaque béccher la masse du refus sec à partir de la différence entre le pesage avec et sans contenu.

##### 5.2. Mode opératoire pour la détermination de la finesse des éléments de base des produits granulés

Peser 50 g de l'échantillon à analyser à 0,01 g près (masse  $m$ ) et introduire cette quantité dans un béccher de 800 ml. Ajouter 500 ml d'eau et laisser reposer pendant 5 minutes. Agiter le béccher régulièrement à la main pendant 20 secondes sans utiliser de baguette. Transvaser avec de l'eau sur le tamis supérieur du tamiseur et poursuivre ensuite comme indiqué sous « Mode opératoire général » (5.1.).

##### 5.3. Mode opératoire pour la détermination de la teneur en matière sèche

Déterminer la teneur en matière sèche en appliquant la méthode BNL-Div-2.

## 6. Calcul

Calculer la finesse au tamis à ouverture de mailles de x mm, exprimée en pour cent de la masse dans la matière sèche, selon la formule suivante :

$$F_x = \frac{\left( (m \cdot W_{MS}) - \left( 100 \cdot \sum_{i=1}^n r_i \right) \right)}{(m \cdot W_{MS})} \cdot 100 \%$$

dans laquelle :

$F_x$  est la finesse au tamis de x mm, en % (m/m)

m est la masse de la prise d'essai, en g

$\sum_{i=1}^n r_i$  est la somme des masses des refus des tamis 1 à n inclus

$W_{MS}$  est la teneur en matière sèche, en % (m/m)

$r_i$  est la masse du refus sec sur chaque tamis d'une ouverture de maille supérieure ou égale à x mm, en g

i est l'indice qui varie de 1 à n, dans l'ordre décroissant d'ouverture des mailles, de sorte que 1 renvoie au tamis supérieur et n au tamis de x mm.

**Méthode BNL-Div-4 :****Détermination du dioxyde de carbone****1. Objectif et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination du dioxyde de carbone dégagé par les carbonates. La méthode est applicable à tous les produits et amendements du sol, mentionnés dans l'annexe I de la Réglementation, qui contiennent des carbonates de sodium et/ou de magnésium.

**2. Principe**

Le gaz carbonique libéré par la réaction de l'acide chlorhydrique sur les carbonates présents dans l'échantillon est déterminé par titrimétrie gazeuse.

**3. Réactifs et accessoires****3.1. Solution d'acide chlorhydrique,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$** 

Mélanger soigneusement un volume d'acide chlorhydrique  $c(\text{HCl})/l$ ,  $12 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/l}$ , avec un volume d'eau. Laisser refroidir.

**3.2. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )****3.3. Solution d'acide sulfurique,  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$** 

Ajouter 5,5 ml d'acide sulfurique,  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 38 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,84 \text{ kg/l}$  à 1000 ml d'eau, colorée avec quelques gouttes de solution de rouge de méthyle (3.4). Homogénéiser.

**3.4. Solution de rouge de méthyle**

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol,  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95 \text{ \% v/v}$ . Porter à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser.

**4. Appareillage**

Appareil de titration gazeuse selon Scheibler-Dietrich (voir annexe) ou appareil équivalent.

**5. Préparation de l'échantillon à analyser**

Préparer l'échantillon destiné à l'analyse comme décrit dans la méthode BNL-Div-2.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Mode opératoire pour l'échantillon

Suivant la teneur en dioxyde de carbone, peser à 1 mg près la quantité suivante de l'échantillon destiné à l'analyse et placer cette quantité dans le flacon à réaction (8.4) :

- 0,5 g pour des teneurs de plus de 22 % de CO<sub>2</sub>
- 1 g pour des teneurs de 5 à 22 % de CO<sub>2</sub>
- 2,5 g pour des teneurs de moins de 5 % de CO<sub>2</sub>

Introduire 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.1) dans le tube (8.6) et placer soigneusement cette quantité près de l'échantillon dans le flacon à réaction. Raccorder le tube gradué (8.1) à l'air libre à l'aide d'un robinet à trois voies (8.5). Déplacer le tube mobile (8.3) de façon à régler le niveau du liquide à la graduation zéro. Raccorder le tube (8.3) à l'air libre via le robinet à trois voies et raccorder soigneusement le flacon à réaction à l'appareil. Raccorder ensuite le flacon à réaction au tube gradué via le robinet à trois voies et contrôler si le niveau du liquide se trouve toujours à la graduation zéro. Mettre l'acide chlorhydrique en contact avec l'échantillon en renversant prudemment le flacon à réaction. Pendant le dégagement du dioxyde de carbone, maintenir constamment le niveau du liquide dans les tubes (8.1) et (8.2) à la même hauteur, à l'aide du tube mobile. Agiter le flacon à réaction jusqu'à dégagement complet du gaz. Lorsque le volume de gaz s'est stabilisé, attendre cinq minutes, amener le niveau du liquide des tubes (8.1) et (8.2) exactement à la même hauteur et effectuer la lecture du volume de gaz.

### 6.2. Calibration

Mesurer à 1 mg près 0,5 g de carbonate de calcium (3.2) et introduire cette quantité dans le flacon à réaction (8.4). Effectuer la détermination dans les mêmes conditions que pour l'échantillon.



## 7. Calcul

Calculer la teneur en dioxyde de carbone, exprimée en pour cent de la masse de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), selon la formule suivante :

$$w_{\text{CO}_2} = f \cdot \frac{v \cdot m_c}{v_c \cdot m} \cdot 100 \%$$

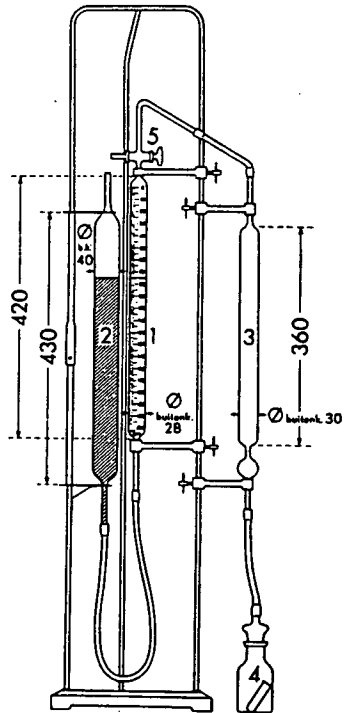
Dans cette formule :

- $w_{\text{CO}_2}$  = la teneur en dioxyde de carbone, en % CO<sub>2</sub> (m/m)
- $f$  = le facteur de conversion de CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub>. Il est de 0,44
- $v$  = le volume en ml de dioxyde de carbone, libéré par l'échantillon
- $v_c$  = le volume en ml de dioxyde de carbone, libéré lors de la calibration
- $m_c$  = la masse en g de carbonate de calcium
- $m$  = la masse en g de l'échantillon destiné à l'analyse

## 8. Observations

- 8.1. Lorsque le dosage est effectué sur 2,5 g de l'échantillon destiné à l'analyse, mélanger d'abord la prise d'essai avec 15 ml d'eau dans le flacon à réaction. Ajouter aussi 15 ml d'eau pour la calibration (6.2).
  - 8.2. Lors de l'utilisation d'un appareil avec un tube gradué de volume différent, adapter la prise d'essai de l'échantillon et du carbonate de calcium lors de la calibration, suivant la capacité de mesure de l'appareil.
  - 8.3. Le temps de réaction nécessaire dépend du poids et de la nature de l'échantillon destiné à l'analyse. Pour l'analyse de la dolomite, il convient généralement de respecter un temps de réaction plus long.
-

APPAREIL SELON LA SCHEIBLER-DIETRICH  
POUR LA DETERMINATION DE LA TENEUR EN CO<sub>2</sub>



ECHELLE : 1/8  
(Mesures en mm)

**BNL-DIV-5-a :****Détermination de la teneur en humidité de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole**

Les méthodes A (en une phase) et B (en deux phases) peuvent être utilisées au choix.

**A. Détermination en une phase****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en humidité de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole.

**2. Principe**

La perte de poids obtenue par séchage de l'échantillon à analyser à  $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  est considérée comme humidité.

**3. Appareillage**

3.1. Etuve à réglage et mesure automatique de la température, avec une bonne circulation d'air et une évacuation aisée de la vapeur d'eau.

3.2. Capsules en matériau inoxydable d'un diamètre de 50-100 mm.

**4. Préparation de l'échantillon à analyser**

Emietter si nécessaire une quantité d'au moins 300 ml de l'échantillon, bien mélanger et conserver dans un emballage hermétiquement fermé.

**5. Mode opératoire**

Pour la litière de tourbe, peser environ 10 g et, pour les autres sortes de tourbe, au moins 25 g, à 0,02 g près, de la matière à analyser dans une capsule tarée (3.2). Placer celle-ci dans une étuve (3.1) réglée à  $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  pendant 15 h au moins et 24 h au plus. Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,02 g près.

## 6. Calcul

Calculer la teneur en humidité  $V_t$  exprimée en pour cent de la masse (m/m) et arrondie à 0,1 % selon la formule suivante :

$$V_t = \frac{(a - b)}{a} \cdot 100 \%$$

où :

a = la prise d'essai de l'échantillon à analyser, en g.

b = la quantité de matière sèche à la seconde pesée, en g.

## B. Détermination en deux phases

### 1. Objet et domaine d'application

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur en humidité de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole.

### 2. Principe

L'échantillon est d'abord séché à 40° C - 45° C jusqu'à ce qu'il soit sec à l'air. Une partie de l'échantillon est ensuite séchée à 100° C  $\pm$  3° C. La perte de poids est considérée comme humidité.

### 3. Appareillage

3.1. Une étuve (voir méthode A, 3.1)

3.2. Des plateaux rectangulaires en aluminium d'une longueur de  $\pm$  35 cm, d'une largeur de  $\pm$  25 cm et d'une hauteur de  $\pm$  5 cm

3.3. Des pèse-filtres en verre ou en métal.

#### 4. Préparation de l'échantillon à analyser

Émietter si nécessaire une quantité d'échantillon d'environ 1,5 litre, bien mélanger et conserver dans un emballage hermétiquement fermé. Si la tourbe est fortement décomposée et encore très humide, il faut traiter une plus grande quantité d'échantillon.

#### 5. Mode opératoire

##### 5.1. Phase 1

Émietter préalablement la partie de l'échantillon destinée à la détermination de la capacité d'absorption d'eau (BNL-DIV-5-g) en utilisant un tamis à mailles d'environ 5 mm. Réduire le refus écourté par hachage, découpage ou effilochage et répartir la matière ainsi réduite sur l'échantillon émiétté. Répartir uniformément la matière à analyser sur un ou éventuellement deux plateaux en aluminium tarés (3.2) et peser à 0,2 g près.

Placer les plateaux avec leur contenu pendant une nuit dans l'étuve (3.1) à 40° C - 45° C. Placer les plateaux ensuite pendant 24 heures en dehors de l'étuve et peser à 0,2 g près.

##### 5.2. Phase 2

Moudre une quantité d'au moins 65 g de l'échantillon sec à l'air jusqu'au passage au tamis à mailles de 0,3 mm. Peser à 0,5 mg près 2 à 4 g de l'échantillon sec à l'air moulu (voir remarques) sur un pèse-filtre (3.3). Sécher pendant 4 heures dans l'étuve (3.1) à 100° C  $\pm$  3° C. Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,5 mg près.

#### 6. Calcul

Calculer la teneur en humidité  $V_1$  exprimée en pour cent de la masse (m/m) et arrondie à 0,1 % selon les formules suivantes :

- 6.1. La teneur en humidité  $V_f$  déterminée sur la matière fraîche est égale à :

$$V_f = \frac{(c - d)}{c} \cdot 100 \%$$

où :

$c$  = la prise d'essai de l'échantillon à analyser, en g

$d$  = la quantité de matière sèche à l'air à la seconde pesée, en g

- 6.2. La teneur en humidité  $V_{msa}$  déterminée sur la matière sèche à l'air est égale à :

$$V_{msa} = \frac{(e - f)}{e} \cdot 100 \%$$

où :

$e$  = la prise d'essai de la matière sèche à l'air, en g

$f$  = la quantité de matière sèche à la seconde pesée, en g.

- 6.3. La teneur en humidité totale  $V_t$  est calculée par la formule :

$$V_t = V_f + \left( (100 - V_f) \cdot \frac{V_{msa}}{100} \right)$$

## 7. Observations

- 7.1. Effectuer au moins en double la détermination de la teneur en humidité de l'échantillon sec à l'air. La  $V_{msa}$  se situe généralement entre 9 et 13 %.
- 7.2. La matière sèche à l'air moulue sert également à la détermination de la matière organique (BNL-DIV-5-b) et du degré de décomposition (BNL-DIV-5-c) et doit donc être conservée dans un emballage hermétiquement fermé.
-

**Méthode BNL-DIV-5-b :****Détermination des matières organiques dans la terre de tourbières, la litière de tourbe et la tourbe horticole****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la teneur de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole en matières organiques.

**2. Principe**

L'échantillon est calciné à la température de  $900^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ . Le taux de perte à la calcination de la matière sèche, corrigé éventuellement dans le cas de la terre de tourbières pour l'humidité fixée sur la fraction argilo-limoneuse et pour le dioxyde de carbone provenant des carbonates, est considéré comme la teneur de la matière sèche en matières organiques.

**3. Appareillage**

3.1. Un four à moufle à réglage et mesure automatiques de la température

3.2. Des capsules d'incinération en porcelaine, rectangulaires d'une longueur de  $\pm 5\text{ cm}$  et d'une largeur de  $\pm 4\text{ cm}$ , ou rondes d'un diamètre de  $\pm 5\text{ cm}$

**4. Préparation de l'échantillon à analyser**

Moudre la matière sèche à l'air jusqu'à ce qu'elle puisse passer à travers un tamis à diamètre de mailles de  $0,3\text{ mm}$  (cf. BNL-DIV-5-a, méthode B).

**5. Mode opératoire**

Peser à  $1\text{ mg}$  près, dans une capsule d'incinération (3.2.) préalablement passée au four et pesée,  $2-3\text{ g}$  de la matière à analyser et placer le tout dans un four à moufle (3.1) non chauffé. Porter le four à la température de  $900^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  et maintenir la capsule encore 2 heures à cette température (cf. remarque 7.1).

Refroidir partiellement et, avant l'ouverture de la porte du four, fermer le tube d'évacuation du four. Placer la capsule dans un dessiccateur et laisser refroidir à température ambiante. Peser à  $1\text{ mg}$  près. La calcination est complète lorsque le résidu ne renferme plus de particules noires.

## 6. Calcul

Calculer la teneur en matières organiques « a », exprimée en pour cent de la masse (m/m) de la matière sèche et arrondie à 0,1 %, selon la formule suivante (voir remarques 7.2 et 7.3) :

$$a = \frac{\left( g \cdot \left( \frac{100 - V_{msa}}{100} \right) \right) - h}{g \cdot \left( \frac{100 - V_{msa}}{100} \right)} \cdot 100 \%$$

où :

g = la prise d'essai de l'échantillon à analyser sec à l'air, en mg

h = la quantité de résidu de calcination à la deuxième pesée, en mg

$V_{msa}$  = le taux d'humidité de la matière à analyser sèche à l'air, en % (voir BNL-Div-5-a, méthode B).

## 7. Observations

7.1. Si l'échantillon est placé directement dans le four chaud, une combustion préalable sur flamme est nécessaire.

7.2. Pour la terre de tourbières argilo-limoneuses, la formule utilisée pour le calcul de la teneur de la matière sèche en matières organiques (a') est adaptée comme suit :

$$a' = a - (0,06 \cdot F_{16})$$

où :

a = la teneur de la matière sèche en matières organiques, calculée selon la formule du point 6

$F_{16}$  = la teneur de la matière sèche en particules minérales inférieures à 16  $\mu\text{m}$ , en % (m/m) (voir annexe).



7. 3. Si la terre de tourbières renferme de la chaux, il y a lieu d'apporter en outre une correction pour le dioxyde de carbone provenant des carbonates, selon la méthode BNL-Div-4. Il faut tenir compte de la présence possible de chaux lorsque le pH (voir BNL-Div-5-d) est supérieur à 6,0.

-----

**DETERMINATION DE LA FRACTION MINERALE INFERIEURE A 16 MICRONS (< 16  $\mu\text{m}$ )  
SELON LA METHODE DITE "A LA PIPETTE".**

**1. Domaine d' application**

Terre de tourbières et terreau.

**2. Principe**

Une quantité déterminée de l'échantillon, traitée respectivement avec de l'eau oxygénée et un agent peptisant, est mise en suspension dans l'eau; après avoir laissé déposer pendant 15 minutes, une quantité déterminée est prélevée à la pipette à un niveau indiqué, évaporée à sec et calcinée.

La fraction des particules minérales < 16  $\mu\text{m}$  est calculée sur la base du résidu de calcination, en y apportant un correctif pour l'agent peptisant ajouté et pour l'eau de rétention, éliminée lors de la calcination.

**3. Réactifs et accessoires**

- 1) Solution d'eau oxygénée : 30 à 40 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  chimiquement pur.
- 2) Acide chlorhydrique environ 1 n : mélanger 250 ml de HCl concentré avec 3 litres d'eau déminéralisée.
- 3) Agent peptisant : une solution de 26,77 g de pyrophosphate de sodium ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 litre d'eau.

**4. Appareillage**

Béchers d'une hauteur d'environ 13 cm et d'un diamètre d'environ 10 cm, pourvus d'un trait de jauge au volume de 800 ml.

Pipette jaugée de 50 ml.

Eprouvettes cylindriques d'agitation de 1,1 litre, munis d'un bouchon en caoutchouc et pourvus d'un trait de jauge au volume de 1 litre; hauteur environ 40 cm, diamètre intérieur 6 cm.

Capsules d'évaporation en porcelaine de 30 ml, hauteur 25 mm, diamètre 60 mm.

Pinceau à poils durs pour le nettoyage des béchers.

Thermomètre, permettant des lectures à 0,5° C près.

Chronomètre.

Pipette de 20 ml (voir observation : pipette jaugée à l'eau déminéralisée), fixée à un support gradué de manière à pouvoir être facilement déplacée verticalement sur une distance de 30 cm, avec une précision de 0,1 cm.

Four à moufle.

Bain-marie.

Exsiccateur.

Balance analytique.

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Matière "sèche à l'air" comme pour la détermination de la capacité d'absorption d'eau de la terre de tourbières (voir sous DIV.05.a.2.a.).

#### 6. Mode opératoire

##### a. Traitement préalable

20 g de matière "sèche à l'air" sont pesés exactement et introduits quantitativement dans un des béchers de 800 ml ; ajouter 25 ml de  $H_2O_2$  (réactif 1) ; une réaction très vive avec formation abondante de mousse peut se produire à ce moment ; le débordement de la mousse peut être évité en plaçant le bécher dans un bain d'eau froide et en réduisant prudemment la mousse avec des jets d'eau déminéralisée. Après arrêt de la réaction de l' $H_2O_2$ , on ajoute à nouveau 25 ml ; une mousse abondante peut à nouveau se former, après arrêt de la réaction les derniers 25 ml de  $H_2O_2$  sont ajoutés.

Après avoir laissé reposer pendant une nuit, de préférence dans un bain d'eau froide, on ajoute de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume total d'environ 125 ml qui est porté et maintenu à ébullition pendant environ 5 minutes. Ajouter ensuite de l'HCl n (réactif 2) en quantité suffisante pour neutraliser le carbonate de calcium éventuellement présent dans l'échantillon (pour chaque pour-cent de  $CaCO_3$ , 4 ml de HCl 1 n) et ajouter encore 25 ml en excès. On ajoute de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 400 ml et on maintient à ébullition pendant 15 minutes. Les parois du bécher sont ensuite nettoyées à l'aide d'un pinceau et le contenu est refroidi à la température ambiante ; on porte au volume de 800 ml avec de l'eau déminéralisée et on agite. Après avoir laissé déposer pendant une nuit, le liquide clair surnageant est siphonné prudemment ; on porte ensuite à nouveau au volume de 800 ml avec de l'eau déminéralisée et on agite. Après avoir laissé déposer encore pendant une nuit, le liquide surnageant est à nouveau éliminé par siphonnage.

On ajoute 50 ml d'agent peptisant (réactif 3) à l'aide d'une pipette et on mélange bien le tout. La suspension est alors portée à ébullition et maintenue ainsi pendant environ 5 minutes. Après léger refroidissement, transvaser quantitativement le contenu du bécher dans une éprouvette cylindrique d'agitation et nettoyer celui-ci à nouveau à l'aide d'un pinceau. La suspension est portée au volume (= 1 litre avec de l'eau déminéralisée).

b. Détermination de la fraction < 16  $\mu\text{m}$

La température de la suspension est déterminée à un demi degré près. A l'aide du tableau (voir point B) on recherche le niveau, correspondant à cette température. Le prélèvement à la pipette sera effectué à ce niveau. Le cylindre d'agitation est bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc s'ajustant exactement et bien agité; lors de cette opération veiller à ce que le dépôt soit mélangé de façon homogène dans la suspension. Déclencher le chronomètre après avoir déposé le cylindre. Le cylindre est placé prudemment en dessous de l'échantillon de pipetage, et la pipette, dont le robinet  $K_1$  est fermé, ajustée de telle façon que l'ouverture du point S touche exactement la surface de la suspension. La position de la pipette est lue sur la règle graduée fixée derrière la pipette. On y ajoute la distance du niveau de prélèvement et la pipette est abaissée prudemment jusqu'au niveau exact. Exactement après 15 minutes, le robinet  $K_1$  est ouvert et la pipette est remplie au moyen d'une trompe à eau. Dès que la suspension a dépassé  $K_2$ , les robinets  $K_1$  et  $K_2$  sont fermés. Le raccord A est déconnecté du flacon à vide. Le robinet à deux voies  $K_2$  est ouvert de telle façon que l'excès de suspension peut s'écouler par D; la partie F est rincée avec un peu d'eau déminéralisée provenant de W.  $K_2$  est ensuite ouvert au-dessus de P et  $K_1$  au-dessus de E de sorte que le contenu de la pipette s'écoule via E dans une capsule en porcelaine séchée et pesée préalablement.

La pipette est également rincée avec un peu d'eau déminéralisée prélevée de W; l'eau de rinçage est également recueillie dans la capsule. (En vue d'augmenter la rapidité des déterminations en série, on peut souffler à travers A lors du soutirage; il y a lieu d'en tenir compte lors du jaugeage de la pipette). Le contenu de la capsule en porcelaine est évaporé à sec au bain-marie et est ensuite calciné pendant 2 heures dans un four à moufle à  $900^\circ \text{C} \pm 25^\circ \text{C}$ . On pèse après refroidissement dans un exsiccateur.

## 7. Calcul

% de fraction minérale < 16 µm de la matière sèche =

$$(a-16) \times 1,064 \times \frac{250}{1000} \times \frac{100}{(100-V_{ss})}$$

où :

a = augmentation de poids de la capsule en mg

16 = correction en mg de l'agent peptisant ajouté, lorsque la pipette fixée au support a une contenance d'exactlyment 20,0 ml

1,064 = correction pour l'eau de rétention éliminée lors de la calcination (= 6 % de la fraction < 16 µm)

250 = facteur de dilution

V<sub>ss</sub> = teneur en humidité de l'échantillon sèche à l'air"

Observation

Lorsque la pipette fixée au support a une contenance réelle de *i*, il y a lieu de multiplier le facteur 16 par

$$\frac{i}{20} \text{ et le facteur 250 par } \frac{20}{i}$$

8. Tableau se rapportant à la détermination de la fraction < 16  $\mu\text{m}$  selon la méthode dite « à la pipette »

Temp.	Profond. en cm	Temp.	Profond. en cm
10	16,1	18,5	20,2
10,5	16,3	19	20,4
11	16,6	19,5	20,7
11,5	16,8	20	20,9
12	17,0	20,5	21,2
12,5	17,3	21	21,4
13	17,5	21,5	21,7
13,5	17,7	22	22,0
14	18,0	22,5	22,2
14,5	18,2	23	22,5
15	18,4	23,5	22,7
15,5	18,7	24	23,0
16	18,9	24,5	23,2
16,5	19,2	25	23,5
17	19,4		
17,5	19,7		
18	19,9		

Observation

La durée de sédimentation de 15 minutes et le niveau auquel il y a lieu de prélever à la pipette pour la fraction < 16  $\mu\text{m}$  ont été calculés selon la loi de Stokes, où le p.s. de la fraction a été fixé à 2,675 et le p.s. de l'eau à 1,00. La viscosité de l'eau pure a été prise en considération.

**Méthode BNL-DIV- 5-c :****Détermination du degré de décomposition de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination du degré de décomposition de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole. Elle indique le pourcentage de la matière organique qui n'est pas dissout par hydrolyse à l'acide sulfurique. Comme la fraction des matières non hydrolysables augmente proportionnellement lors de la formation de fagnes, cette proportion peut servir de mesure du degré de décomposition.

**2. Principe**

Lors du traitement de l'échantillon à l'acide sulfurique, les substances facilement décomposables sont dissoutes et éliminées après filtration. La perte à la calcination du résidu après hydrolyse à l'acide sulfurique équivaut à la matière organique. Le degré de décomposition est le pourcentage de matière organique non hydrolysable par rapport à la matière organique totale.

**3. Réactifs et accessoires**

3.1. Eau distillée ou eau d'une pureté équivalente

3.2. Acide sulfurique ( $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 26 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,635 \text{ kg/l}$ ).

Mélanger prudemment 720 ml d'acide sulfurique ( $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 36 \text{ mol/l}$ ,  $\rho_{20} = 1,84 \text{ kg/l}$ ) avec 280 ml d'eau.

**4. Appareillage**

4.1. Bêchers de 50 ml, modèle bas, pourvus de verres de montre et baguettes (courtes) appropriées

4.2. Ballons de 750 ml à fond plat munis d'un embout effilé sur lequel les réfrigérants à reflux peuvent être adaptés

4.3. Creusets filtrants en porcelaine, de porosité A2, contenance 30 ml

### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Moudre la matière sèche à l'air jusqu'à ce qu'elle puisse passer à travers un tamis avec un diamètre de mailles de 0,3 mm (cf. BNL-DIV-5-a, méthode B).

### 6. Mode opératoire

Peser, à 0,2 mg près, environ 1 g d'échantillon dans un petit bêcher (4.1.). Tout en agitant, ajouter progressivement 10 ml d'acide sulfurique (3.2.). Continuer à agiter à la baguette jusqu'à homogénéisation complète et agiter ensuite tous les quarts d'heure. Après trois heures transvaser le mélange dans un ballon à fond plat (4.2.). Porter à 400 ml avec de l'eau et faire bouillir à feu doux pendant 5 heures sous réfrigérant à reflux. Agiter doucement le ballon de temps en temps de manière à détacher les petites particules qui adhèrent à la paroi.

Laisser refroidir et filtrer le liquide clair sur un creuset filtrant (4.3.). Transvaser ensuite le résidu avec de l'eau dans le creuset et laver à l'eau (3.1.) jusqu'à disparition des ions sulfates. Sécher le creuset pendant 4 heures à  $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,2 mg près. Placer le creuset filtrant ensuite dans un four à moufle non chauffé et calciner durant 2 heures à  $900^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ . Refroidir dans un dessiccateur et peser à nouveau à 0,2 mg près.

### 7. Calcul

Calculer le degré de décomposition « r » exprimé en tant que fraction en pour cent de la masse de la matière organique non solubilisée lors de l'hydrolyse à l'acide sulfurique, selon la formule suivante et arrondir le résultat à 0,5 % :

$$r = \frac{(K - L) \cdot 10^6}{g \cdot (100 - V_{\text{sa}}) \cdot a}$$

où

g = la prise d'essai de l'échantillon sec à l'air, en g

K = le poids du creuset contenant le résidu après hydrolyse, en g

L = le poids du creuset contenant le résidu après calcination, en g

$V_{\text{sa}}$  = la teneur en humidité de l'échantillon sec à l'air, en % (cf. BNL-Div-5-a, méthode B)

a = la teneur de la substance sèche en matière organique, en %, corrigée éventuellement pour le dioxyde de carbone provenant des carbonates (cf. BNL-Div-5-b)



**BNL-DIV-5-d-e-f :**

**Détermination du pH, de la conductivité spécifique et de la teneur en chlore de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticoles**

**1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination du pH, de la conductivité spécifique et de la teneur en chlore dans un extrait aqueux de terre de tourbières, de litière de tourbe et de tourbe horticoles. Le pH est la mesure du degré d'acidité, et la conductivité spécifique indique la teneur en constituants minéraux solubles dans l'eau.

**2. Principe**

Le pH, la conductivité spécifique et la teneur en chlore sont déterminés par électrochimie dans le même extrait aqueux (1 volume de l'échantillon à analyser : 5 volumes d'eau). Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre à électrodes appropriées. La conductivité spécifique de l'extrait est déterminée à l'aide d'un conductivimètre. La teneur en chlore, sous forme d'ion chlorure, est déterminée par titrage ampérométrique.

**3. Réactifs et accessoires**

3.1. Eau distillée ou eau de pureté équivalente

3.2. Solution de chlorure de potassium,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

Dissoudre 37,28 g de chlorure de potassium dans environ 400 ml d'eau (3.1.) dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter au trait avec de l'eau (3.1.) et mélanger.

3.3. Solution de chlorure de potassium,  $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$

Introduire à la pipette 10 ml de la solution de chlorure de potassium (3.2.) dans un ballon jaugé de 100 ml. Porter au trait avec de l'eau (3.1.) et mélanger. Préparer chaque jour une solution fraîche. La résistance spécifique de cette solution à 18° C est de 817 ohm.cm.

- 3.4 Solution de nitrate d'argent,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol/l}$   
Dissoudre 8,494 g de nitrate d'argent dans environ 600 ml d'eau (3.1.) dans un ballon jaugé de 1l. Porter au trait avec de l'eau (3.1.) et mélanger. Conserver cette solution à l'abri de la lumière.
- 3.5 Charbon actif
- 3.6 Solution Carrez-I  
Dissoudre 219 g d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et 30 g d'acide acétique glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dans 1 l d'eau (3.1.). Conserver cette solution à l'abri de la lumière.
- 3.7 Solution Carrez-II  
Dissoudre 106 g d'hexacyanoferrate de potassium ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 l d'eau (3.1.). Conserver cette solution à l'abri de la lumière.

#### 4. Appareillage

- 4.1. Bécher gradué (cylindrique) de 50 ml en plastique, d'une contenance totale de  $50 \pm 0,1 \text{ ml}$ , présentant un rapport hauteur : diamètre de 0,8 à 1,2
- 4.2. Mélangeur, agitateur ou culbuteur
- 4.3. pH-mètre à électrode de verre et électrode au calomel
- 4.4. Conductivimètre à cellule de mesure appropriée (principe : pont de Wheatstone)
- 4.5. Potentiomètre permettant une ampérométrie, muni d'une électrode en argent et d'une électrode au calomel, d'une burette de 5 ml graduée par 0,01 ml et d'un agitateur magnétique

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Emettre si nécessaire une quantité d'échantillon d'environ 0,5 l, bien mélanger et conserver dans un emballage hermétiquement fermé.

## 6. Mode opératoire

### 6.1. Extraction

Remplir un bécher gradué de 50 ml (4.1.) jusqu'au bord avec l'échantillon à analyser de manière à ce qu'il n'y ait plus de grandes bulles d'air, toutefois sans exercer une trop grande pression sur l'échantillon. Transvaser dans un Erlenmeyer de 500 ml, ajouter 250 ml d'eau (3.1.) et extraire durant une heure (4.2.). Laisser décanter pendant une demi-heure. Utiliser le liquide surnageant pour les déterminations

### 6.2. Détermination du pH

Mesurer le pH en double dans l'extrait (6.1.) au moyen du pH-mètre (4.3.).

### 6.3 Détermination de la conductivité spécifique

Mesurer à l'aide du conductivimètre (4.4.) la résistance électrique (en ohm) de la solution de chlorure de potassium à 0,01 mol/l (3.3.) et ensuite de l'extrait (6.1). Rincer entre-temps la cellule de mesure à l'eau (3.1.) et sécher celle-ci avec du papier-linge. Mesurer la température des deux solutions à 0,1° C près lors de la détermination de la résistance électrique.

### 6.4 Détermination de la teneur en chlore

Introduire 25 ml de l'extrait (6.1) à la pipette dans un ballon jaugé de 50 ml. Ajouter environ 0,5 g de charbon actif (3.5) et 5 ml de solution Carrez-I (3.6) et mélanger. Ajouter ensuite 5 ml de solution Carrez-II (3.7) et mélanger à nouveau. Porter au trait avec de l'eau (3.1), mélanger et filtrer sur un filtre plissé. Préparer de la même manière une solution à blanc avec 25 ml d'eau (3.1) en remplacement de l'extrait. Introduire à la pipette 5 à 25 ml du filtrat contenant 2 à 10 mg de chlore dans un bécher de 100 ml. Porter au volume d'environ 50 ml avec de l'eau (3.1) et agiter (4.5).

Plonger les électrodes (4.5) dans le liquide et agiter à vitesse réduite. Ajouter goutte à goutte la solution de nitrate d'argent (3.4) à l'aide de la burette (4.5) et mesurer le potentiel (mV). Cesser le titrage juste après le saut de potentiel. Déterminer le point d'équivalence à l'aide d'une courbe de titrage sur laquelle le potentiel (mV) est fonction du volume (ml) de la solution de nitrate d'argent ajoutée.

Réaliser la même opération avec un même volume de la solution à blanc.

## 7. Calcul

### 7.1: pH

Calculer le pH en arrondissant à 0,1 la valeur moyenne des deux mesures.

### 7.2. Conductivité spécifique

Calculer la conductivité spécifique ( $K_{18}$ ) à 18° C, exprimée en microSiemens par cm ( $\mu\text{S/cm}$ ) selon la formule suivante :

$$K_{18} = \frac{10^6}{817} \cdot \frac{R_T(\text{KCl})}{T_f(\text{KCl})} \cdot \frac{T_f(\text{extr})}{R_T(\text{extr})}$$

dans laquelle

817= la résistance spécifique d'une solution de chlorure de potassium à 0,01 mol/l à 18° C (ohm.cm)

$R_T(\text{KCl})$  = la résistance d'une solution de chlorure de potassium à 0,01 mol/l, en ohm

$R_T(\text{extr})$  = la résistance de l'extrait, en ohm

$T_f(\text{KCl})$  = le facteur de correction permettant de ramener à 18° C la température mesurée pour la solution de chlorure de potassium à 0,01 mol/l (cf. 8)

$T_f(\text{extr})$  = le facteur de correction permettant de ramener à 18° C la température mesurée pour l'extrait (cf. 8).

## 7.3. Teneur en chlore

Calculer la teneur en chlore ( $w_{Cl}$ ), exprimée en mg de chlorure par litre de l'échantillon initial selon la formule suivante :

$$w_{Cl} = \frac{17726 \cdot (E_x - E_b)}{v}$$

dans laquelle :

- $E_x$  = la quantité de nitrate d'argent nécessaire pour la détermination du point d'équivalence lors du titrage de l'extrait, en ml
- $E_b$  = la quantité de nitrate d'argent nécessaire pour la détermination du point d'équivalence lors du titrage de la solution à blanc, en ml
- $v$  = le volume de la part aliquote prélevée sur le filtrat, en ml
-

## 8. Annexe

Conductivité spécifique : facteurs de correction  $T_1$  permettant de ramener la température à 18° C

	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
15	1,074	1,071	1,068	1,066	1,063	1,061	1,058	1,055	1,053	1,050
16	1,048	1,045	1,043	1,040	1,038	1,036	1,033	1,031	1,028	1,026
17	1,024	1,021	1,019	1,016	1,014	1,012	1,009	1,007	1,004	1,002
18	1,000	0,998	0,996	0,993	0,991	0,989	0,987	0,985	0,982	0,980
19	0,978	0,976	0,974	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,960	0,958
20	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942	0,940	0,938
21	0,936	0,934	0,932	0,930	0,928	0,926	0,924	0,922	0,920	0,918
22	0,916	0,914	0,912	0,910	0,908	0,906	0,904	0,902	0,900	0,899
23	0,897	0,895	0,893	0,892	0,890	0,888	0,886	0,885	0,883	0,881
24	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,870	0,868	0,867	0,865	0,863
25	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854	0,852	0,850	0,849	0,847	0,846

**BNL-Div-5-g :****Détermination de la capacité d'absorption d'eau****1. Objet et domaine d'application**

Le présent document décrit une méthode pour la détermination de la capacité d'absorption d'eau (rétention d'eau, pouvoir hydrophile) des amendements organiques et synthétiques du sol.

**2. Principe**

L'échantillon est saturé d'eau déminéralisée sous vide. Les échantillons secs du type hydrogels sont préalablement humidifiés. On laisse égoutter durant un temps déterminé les échantillons saturés d'eau sous une valeur pF moyenne de 1. Ensuite, la quantité d'eau présente dans l'échantillon est déterminée par pesée.

**3. Réactifs**

Eau distillée ou déminéralisée avec une conductivité spécifique maximale de 1 microSiemens par cm.

**4. Appareillage**

- 4.1. Jarre à vide selon Witt (cf. annexe) d'une hauteur de 22,5 cm et d'un diamètre de 15 cm et munie :
- d'un petit tube traversant le couvercle avec une extrémité tournante en forme de Z pour l'adduction d'eau ;
  - d'un vase cylindrique de 19 cm de hauteur, pouvant être placé dans la jarre à vide;
  - d'une connexion, par 2 robinets à trois voies, à un tube d'amenée d'air, une pompe à vide et un manomètre ;
  - de tubes en plastique du même poids, d'une longueur d'environ 20 cm, d'un diamètre de 4 cm, dont l'ouverture inférieure est recouverte d'une gaze en nylon à fines mailles et munis à cet effet d'un petit évasement;
  - de poids de plomb de 200 g d'un diamètre de 38 mm.

- 4.2. Appareil pour l'égouttement (cf. annexe), comprenant les éléments suivants :
- un plateau muni d'un dispositif pour assurer un niveau d'eau constant ;
  - une plaque perforée (par exemple, une plaque d'un dessiccateur en porcelaine) recouverte de quatre couches de papier filtre épais dont les bords repliés vers le bas plongent dans l'eau. La distance entre la surface de l'eau et la partie inférieure des tubes en plastique doit être maintenue constamment à 15 mm.

#### 5. Préparation de l'échantillon à analyser

Emettre au besoin environ 1,5 litre de l'échantillon d'amendements organiques du sol, tels que la terre de tourbières, la litière de tourbe, la tourbe horticole et l'écorce d'arbres feuillus, bien mélanger et conserver dans un emballage hermétiquement fermé.

Humidifier préalablement les amendements synthétiques secs du sol du type hydrogels selon la méthode suivante :

Verser 1 l d'eau (3.1.) dans un bac en plastique. Ajouter sous agitation constante environ 1 g du produit. Laisser reposer 24 heures et agiter de temps à autre. Lorsque toute l'eau est absorbée, ajouter un supplément d'eau jusqu'à sursaturation. Eliminer l'eau excédentaire sur un tamis en plastique et laisser égoutter le gel sur le tamis. Le matériel égoutté sert tant à la détermination de la capacité d'absorption d'eau qu'à la détermination de la teneur en humidité.

#### 6. Mode opératoire

Immerger les tubes en plastique dans l'eau (3.1.), laisser égoutter 5 minutes sur l'appareillage prévu à cet effet (4.2.) et peser (masse m grammes). Remplir les tubes avec l'échantillon à analyser par portions d'environ 20 ml (environ 1/10 de la contenance totale).



Après l'introduction de chaque portion, laisser tomber verticalement le tube 5 fois d'une hauteur de 5 cm sur un fond en bois. La hauteur totale remplie doit atteindre 17 cm après placement du poids de 200 g. Peser les tubes (sans les poids) (masse n grammes). La double pesée ne peut accuser une différence de plus de 10 g, sinon il y a lieu de remplir à nouveau les tubes. Ce cas ne se présente que pour les échantillons qui ne sont pas homogènes et pour lesquels le remplissage n'a pas été effectué avec le soin nécessaire.

Pour les amendements synthétiques du sol du type hydrogels, tenir la partie restante de l'échantillon à analyser préalablement humidifié à part pour la détermination de la teneur en humidité. Pour ce faire, peser à 0,01 g près environ 500 g du gel égoutté (cf. 5) sur un plateau taré. Placer ce dernier dans une étuve à  $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures au minimum jusqu'à l'obtention d'un poids constant, laisser refroidir et peser à 0,01 g près. La teneur en humidité est égale à la perte de poids en pour cent qui en résulte.

Placer ensuite les tubes munis de leur poids en cercle dans le vase qui se trouve dans la jarre à vide et remplir le vase d'eau (3.1.) jusqu'à un niveau qui dépasse d'environ 2 cm la surface de l'échantillon dans les tubes. Réduire dans la demi-heure la pression dans la jarre à vide à 30 mm de Hg et maintenir ce vide pendant 15 minutes. S'il n'y a pas d'eau au-dessus de l'échantillon dans le tube, ajouter de l'eau par l'extrémité tournante en forme de Z (4.1.). Lorsque les niveaux d'eau à l'intérieur et à l'extérieur du tube sont à la même hauteur (de ce fait, le niveau d'eau dans les tubes descend), laisser entrer de l'air dans la jarre à vide en ouvrant prudemment le tube d'entrée. Ajouter à nouveau de l'eau par l'extrémité tournante en forme de Z. Comblent lentement le vide par des additions alternatives d'air et d'eau. Veiller à ce que, pendant toute l'opération, la surface de l'échantillon reste constamment recouverte d'eau. Sinon, refaire le vide. Enlever les poids et laisser les tubes encore environ 24 heures dans l'eau. Les retirer ensuite de l'eau, les placer pendant 15 minutes sur l'appareil d'égouttement (4.2) et enfin les peser (masse p grammes).

## 7. Calcul

Calculer la capacité d'absorption d'eau exprimée en grammes d'eau déminéralisée par 100 grammes de matière sèche et arrondie à la dizaine selon la formule suivante :

$$\text{capacité d'absorption d'eau} = \frac{10^4 \cdot (p - n)}{(n - m) \cdot (100 - V)}$$

dans laquelle :

$m$  = est la masse du tube vide, en g

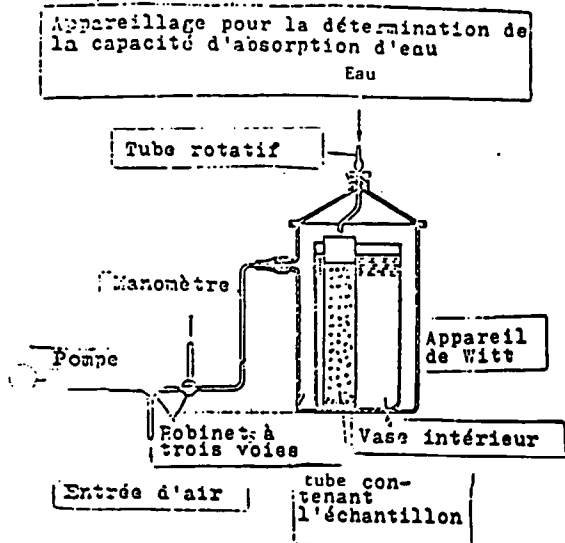
$n$  = est la masse du tube rempli avec la matière à analyser, en g

$p$  = est la masse du tube rempli avec la matière à analyser saturée d'eau, en g

$V$  = est la teneur en humidité de l'échantillon frais ou, en cas d'amendements synthétiques du sol du type hydrogels, de l'échantillon préalablement humidifié, en % (m/m).

## 8. Annexe

## 8.1. Schéma de la jarre à vide selon Witt (4.1.)



## 8.2. Schéma de l'appareil pour l'égouttement (4.2.)

Appareillage pour l'égouttement

