

MÉTHODES DE RÉFÉRENCE POUR LA DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DANS LES VÉGÉTAUX

Détermination des éléments: calcium, magnésium, fer, manganèse, zinc et cuivre
par absorption atomique

par le

COMITÉ INTER-INSTITUTS

M. PINTA

Communication présentée par O.R.S.T.O.M., Bondy
FRANCE

Comité Inter-Instituts

École Nationale Supérieure Agronomique (Laboratoire Biochimie et
Physiologie Végétale) — ENSAM, Montpellier,

Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (Laboratoire
de Spectrographie et Laboratoire de Diagnostic foliaire) — ORSTOM,
Bondy,

Institut National de la Recherche Agronomique — INRA — Stations
d'Agronomie d'Amiens, Arras, Avignon,

Institut de Recherche Agronomique Tropicale et des Cultures Vivrières —
IRAT — Division d'Agronomie, Nogent-sur-Marne,

Commissariat à l'Energie Atomique (Laboratoire de Chimie-Toxico-
logie) — CEA, Pierrelatte,

Centre National de la Recherche Scientifique — CEPE (CNRS), Mont-
pellier,

Institut Français du Caoutchouc — IFC, Le Mans,

Institut de Recherche des Huiles et Oléagineux (Laboratoire) — IRHO,
Paris,

Institut Français de Recherches Fruitières Outre-Mer (Laboratoire de
Physiologie végétale) — IFAC, Nogent-sur-Marne,

Société pour la Mise en Valeur de la Corse (Laboratoire de Chimie) —
SOMIVAC, Bastia,

Compagnie Nationale d'Aménagement du Bas-Rhône et du Languedoc
(Laboratoire d'Analyses) — CNABRL, Nîmes,

Société Commerciale des Potasses et de l'Azote (Laboratoire de Phyto-
chimie) — SCPA, Mulhouse,

Laboratoire Coopératif Agricole et Viticole — LCAV, Montpellier,

Société Rhône-Progil (Laboratoire de la Croix de Berny), Antony,

Centre de Recherches de Gorseme (Laboratoire de Physiologie Végétale),
BELGIQUE,

Station de Chimie et de Physique Agricoles, Gembloux (BELGIQUE),

Faculté des Sciences Agronomiques (Laboratoire de Chimie Analytique
et Agrochimique), Gand (BELGIQUE),

Institut de Recherches Chimiques, Tervuren (BELGIQUE),
Comité National pour l'Étude de la Culture Fruitière, Gembloux (BEL-
GIQUE),
Université Agronomique (Section Chimie Agricole), Wageningen (HOL-
LANDE),
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Section de Ferti-
lité), Sevilla (ESPAGNE),
Estación Experimental del Zaidín (Section Chimie Analytique), Granada
(ESPAGNE),
Istituto Sperimentale per la Cerealicoltura (Section Chimique et Techno-
logique), Roma (ITALIE),
Companhia Uniao Fabril, Sacavem (PORTUGAL).

Introduction

Le Comité Inter-Instituts pour l'étude des techniques d'analyse foliaire (C.I.I.), a proposé en 1968 au 2^e Colloque sur le contrôle de l'alimentation des plantes cultivées, des méthodes de référence pour la détermination de l'azote, du phosphore, du potassium, du sodium, du calcium et du magnésium (1). Ces méthodes largement éprouvées par les laboratoires du C.I.I. étaient fondées sur des principes classiques: dosage de l'azote selon Kjeldahl, dosage du phosphore par photométrie du complexe phospho-vanado-molybdique, dosages du potassium et du sodium par spectrométrie d'émission de flamme, dosage du calcium par titrage complexométrique, enfin dosage du magnésium par spectrophotométrie au jaune titane.

Si les méthodes retenues à l'époque pouvaient être jugées satisfaisantes, on concluait néanmoins qu'il fallait chercher à améliorer les résultats et étendre les méthodes à la détermination des autres éléments: chlore, soufre, oligo-éléments . . .

Conformément à cette ligne de conduite, pour le premier point, le C.I.I. a décidé l'étude et l'adoption de méthodes de référence fondées sur l'absorption atomique (2) pour le dosage du calcium et du magnésium, et pour le deuxième point, des méthodes par absorption atomique ont été étudiées et adoptées pour fer, manganèse, zinc, cuivre.

La présente note qui reprend le mode opératoire de minéralisation décrit à Séville, propose aujourd'hui des protocoles analytiques pour la détermination de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, par absorption atomique avec indication des résultats interlaboratoires obtenus.

Le Comité Inter-Instituts a décidé par ailleurs de maintenir pour les dosages de N, P, K les méthodes de référence décrites à Séville et qui continuent à donner entière satisfaction.

Technique de minéralisation et mise en solution de l'échantillon

Le mode de minéralisation décrit est utilisable pour les dosages de P, K, Na, Ca, Mg et des oligo-éléments: Fe, Mn, Cu, Zn . . . Il est indispensable de le suivre scrupuleusement pour obtenir des résultats comparables.

A) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$,
- acide fluorhydrique,
- eau déminéralisée.

B) Mode opératoire

- Homogénéiser la poudre végétale finement broyée et la sécher 16 heures à $70-80^{\circ}\text{C}$, refroidir 30 mn au dessiccateur ;
- peser 2 g d'échantillon en capsule de platine ;
- disposer la capsule au four froid, élever la température à 450°C en deux heures et la maintenir deux heures, refroidir.

Remarque: Les cendres obtenues sont généralement claires.

- humecter les cendres par 2 à 3 ml d'eau et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré, lentement ajouté ;
- chauffer sur plaque chauffante jusqu'à l'apparition des premières vapeurs, ajouter quelques ml d'eau ;
- filtrer sur filtre sans cendre, dans une fiole jaugée de 100 ml, rincer 3 ou 4 fois à l'eau tiède ;
- incinérer le papier filtre et son contenu pendant une demi-heure à 550° au maximum ;
- reprendre par 5 ml HF ;
- aller à sec sur plaque chauffante ou sur bain-marie sans dépasser 100° ;
- reprendre par 1 ml de HCl concentré. Laver à l'eau tiède. Filtrer. Amener à 100 ml, compléter au trait de jauge après refroidissement.

Cette solution se prête aux dosages par spectrométrie d'absorption atomique des éléments Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, par émission de flamme des éléments K et Na, par colorimétrie du phosphore.

Méthodes de dosages

Calcium

A) Domaine de dosages: 0,01—5 % de calcium dans l'échantillon séché.

B) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$,
- solution mère de calcium: elle est préparée à partir de CaCO_3 et titre 1000 $\mu\text{g Ca/ml}$; dissoudre 2,497 g CaCO_3 p.a. avec 50 ml H_2O et 25 ml HCl (concentré), ajouter de l'eau déminéralisée p.f. 1000 ml ;
- solution calcium à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution Ca 1000 $\mu\text{g/ml}$;
- solution mère de lanthane: elle est préparée à partir de La_2O_3 pour titrer 15 % La; dissoudre 175,5 g de La_2O_3 dans 185 ml HCl (concentré) et de l'eau déminéralisée, jauger à 1000 ml ;
- solution de lanthane à 3 %: diluer 200 ml de solution La 15 % à 1000 ml à l'eau déminéralisée.

C) Étalonnage

A partir des solutions précédentes, préparer la gamme selon les indications du tableau ci-dessous:

Ca $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10
ml Ca 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10
ml HCl concentré	2	2	2	2	2
ml La 3 %	10	10	10	10	10

Eau déminéralisée pour faire 100 ml

D) Remarques

Dans cette gamme, Ca varie de 0 à 10 $\mu\text{g/ml}$: La est dans chaque solution à 3000 $\mu\text{g/ml}$ (0,3 %) et HCl 2 %.

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent.

L'étalon «0» ne doit pas être considéré comme un «essai à blanc».

E) Préparation des solutions d'analyse

Les échantillons d'analyse sont dilués pour avoir Ca entre 2 et 10 $\mu\text{g/ml}$, HCl 2 % et La 0,3 %.

F) Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de calcium,
- longueur d'onde: 422, 67 nm,
- flamme air-acétylène oxydante.

Les autres conditions dépendent de l'appareillage.

Exécuter la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G) Faire un essai à blanc.

Magnésium

A) Domaine de dosages: 0,005—2 % de magnésium.

B) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$;
- solution mère de magnésium: ($\text{Mg} = 1000 \mu\text{g/ml}$): dissoudre 1 g de magnésium pur en ruban dans 10 ml HCl concentré et 50 ml d'eau, ajouter de l'eau déminéralisée et jauger à 1000 ml;
- solution magnésium à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

On peut également partir de sulfate de magnésium: dissoudre 0,495 g de MgSO_4 dans 1000 ml d'eau ($\text{Mg} = 100 \mu\text{g/ml}$).

C) Étalonnage

Préparer une gamme de solutions selon les indications du tableau ci-dessous:

Mg $\mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
ml Mg 100 $\mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
ml HCl concentré	2	2	2	2	2	2	2

Eau déminéralisée pour faire 100 ml

D) Remarques

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent (0–1 $\mu\text{g/ml}$).

L'étalon « 0 » ne doit pas être considéré comme un « essai à blanc ».

E) Préparation des solutions d'analyse

Les échantillons sont dilués pour avoir Mg entre 0,5 et 3 $\mu\text{g/ml}$ dans HCl 2 %.

F) Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de magnésium,
- longueur d'onde: 285,2 nm,
- flamme air-acétylène oxydante.

Exécuter la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G) Faire un essai à blanc.

Fer

A) Domaine de dosages: 50–1000 ppm de fer dans l'échantillon séché.

B) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$;
- solution mère de fer ($\text{Fe} = 1000 \mu\text{g/ml}$); attaquer 1 g de fer en fil avec 23 ml d'acide chlorhydrique, ajouter 16 ml d'eau oxygénée à 110 vol. p.a., compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée;
- solution fer à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois dans l'eau déminéralisée la solution de fer à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

C) Étalonnage

Préparer une gamme de solutions selon les indications du tableau ci-dessous:

Fe $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
ml Fe 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
ml HCl concentré	2	2	2	2	2	2

Eau déminéralisée pour faire 100 ml

D) Remarques

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent (0–5 $\mu\text{g/ml}$).

L'étalon « 0 » ne doit pas être considéré comme un « essai à blanc ».

E) Préparation des solutions d'analyse

Les solutions d'échantillons préparées à raison de 2 g/100 ml sont en général spectrophotométrées directement sans dilution ; si nécessaire, elles seront diluées avec de l'acide chlorhydrique à 2 % pour avoir Fe entre 0 et 20 $\mu\text{g/ml}$.

F) Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de fer ;
- longueur d'onde: 248,3 nm ;
- flamme air-acétylène oxydante.

Exécuter la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G) Essai à blanc (indispensable pour le contrôle des réactifs)

L'essai à blanc doit comprendre toutes les opérations, y compris celles de minéralisation et de mise en solution.

Manganèse

A) Domaine de dosages: 50–1000 ppm de manganèse dans l'échantillon séché.

B) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$;
- solution mère de manganèse: ($\text{Mn} = 1000 \mu\text{g/ml}$), attaquer 1 g de manganèse en poudre p.a. avec 23 ml d'acide chlorhydrique, compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée ;
- solution manganèse à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution manganèse à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

Remarque: Il est possible également de préparer la solution mère à partir de permanganate de potassium.

C) Étalonnage

Préparer une gamme de solutions selon les indications du tableau ci-dessous:

Mn $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
ml Mn 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
ml HCl concentré	2	2	2	2	2	2

Eau déminéralisée pour faire 100 ml

D) Remarques

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine de dosage différent (0—1 ou 0—10 $\mu\text{g/ml}$).

L'étalon « 0 » ne doit pas être considéré comme un « essai à blanc ».

E) Préparation des solutions d'analyse

Les échantillons sont dosés généralement sans dilution, directement sur la solution d'attaque, sinon, ils sont dilués avec de l'acide chlorhydrique à 2 % pour avoir Mn entre 1 et 20 $\mu\text{g/ml}$.

F) Conditions spectrales

- Lampe à cathode de manganèse,
- longueur d'onde: 279,5 nm,
- flamme air-acétylène oxydante.

Exécuter les mesures spectrométriques en quatre répétitions.

G) Essai à blanc

L'essai à blanc indispensable pour le contrôle des réactifs doit comprendre toutes les opérations, y compris celles de minéralisation et de mise en solution.

Zinc

A) Domaine de dosages: 5 à 500 ppm de zinc dans l'échantillon séché.

B) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$;
- solution mère de zinc ($\text{Zn} = 1000 \mu\text{g/ml}$): elle est préparée à partir du zinc métallique p.a. en ruban ou plaque; dissoudre 1 g de zinc dans 25 ml d'acide chlorhydrique et 50 ml d'eau, compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.
- solution zinc à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

C) Étalonnage

Préparer une gamme de solutions selon les indications du tableau ci-dessous:

Zn $\mu\text{g/ml}$	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml Zn 100 $\mu\text{g/ml}$	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml HCl concentré	2	2	2	2	2	2

Eau déminéralisée pour faire 100 ml

D) Remarques

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonnage différent (0—1 ou 0—10 $\mu\text{g/ml}$).

L'étalon « 0 » ne doit pas être considéré comme un « essai à blanc ».

E) Préparation des solutions d'analyse

La solution d'analyse est mesurée soit directement, soit après dilution 2 à 10 fois avec HCl à 2 %.

F) Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de zinc ;
- longueur d'onde: 213,8 nm ;
- flamme air-acétylène oxydante.

Exécuter les mesures spectrométriques en quatre répétitions.

G) Essai à blanc

Le dosage du zinc est perturbé par des contaminations de toutes sortes: verrerie, réactifs, poussières...; des précautions spéciales doivent être prises: en particulier ne pas omettre de faire un essai à blanc comprenant toutes les opérations, y compris celles de la minéralisation et de la mise en solution.

Cuivre

A) Domaine de dosages: 5—100 ppm dans l'échantillon séché.

B) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a. $d = 1,19$;
- solution mère de cuivre (Cu = 1000 $\mu\text{g/ml}$): dissoudre 1 g de cuivre p.a. en poudre par 25 ml d'acide chlorhydrique et 5 ml d'eau oxygénée p.a. à 110 vol. compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée ;
- solution cuivre à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois la solution Cu 1000 $\mu\text{g/ml}$ dans l'eau déminéralisée ;
- solution cuivre à 10 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois la solution Cu 100 $\mu\text{g/ml}$ dans l'eau déminéralisée.

C) Étalonage

Préparer une gamme de solutions selon les indications du tableau ci-dessous:

Cu $\mu\text{g/ml}$	0	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2
ml Cu 10 $\mu\text{g/ml}$	0	0,1	2,5	5	10	15	20
ml HCl concentré	2	2	2	2	2	2	2

Eau déminéralisée pour faire 100 ml

D) Remarques

Selon l'appareillage, on peut être amené à utiliser un domaine d'étalonage différent (0—10 $\mu\text{g/ml}$).

L'étalon « 0 » ne doit pas être considéré comme un « essai à blanc ».

E) Préparation des solutions d'analyse

La solution d'attaque est mesurée en général directement, sinon, la diluer avec HCl à 2 % pour avoir Cu entre 0,1 et 2 $\mu\text{g/ml}$.

F) Conditions spectrales

- Lampe à cathode creuse de cuivre ;
- longueur d'onde: 324,75 nm ;
- flamme air-acétylène oxydante.

Exécuter les mesures spectrométriques en quatre répétitions.

G) Essai à blanc

L'essai à blanc doit être fait systématiquement en raison des risques nombreux de contamination.

Résultats obtenus

Les méthodes ont été appliquées à 13 plantes d'origines diverses, destinées à constituer une série d'étalons végétaux. Nous donnons ci-après,

TABLEAU I

Calcium

	Mais	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
	1,060	0,793	0,775	2,060
	1,140	0,800	0,860	2,170
	1,100	0,810	0,840	2,160
	1,155	0,791	0,858	2,146
	1,040	0,740	0,780	2,010
	1,280	0,760	0,810	2,050
	1,180	0,802	0,839	2,180
	1,110	0,745	0,815	2,115
	1,110	0,820	0,930	2,080
	1,140	0,860	0,810	2,170
	1,140	0,840	0,830	2,190
	1,120	0,810	0,810	2,160
	1,120	0,817	0,830	2,180
	1,200	0,770	0,850	2,120
	1,050	0,780	0,805	2,105
	1,075	0,775	0,806	2,012
	1,136	0,820	0,870	2,357
	1,095	0,807	0,804	2,180
	1,070	0,860	0,870	2,150
Effectif	19	19	19	19
Moyenne	1,122	0,800	0,831	2,137
Écart-type	0,0572	0,0337	0,0367	0,0784
Coefficient de variation	5	4	4	4

TABLEAU II

Magnésium

	Mais	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
	0,380	0,300	0,276	0,267
	0,361	0,296	0,281	0,298
	0,350	0,290	0,280	0,280
	0,349	0,309	0,290	0,297
	0,359	0,284	0,268	0,287
	0,360	0,290	0,280	0,300
	0,385	0,313	0,303	0,321
	0,365	0,293	0,278	0,293
	0,350	0,280	0,280	0,320
	0,375	0,307	0,296	0,307
	0,380	0,310	0,300	0,320
	0,374	0,297	0,291	0,309
	0,362	0,305	0,283	0,296
	0,360	0,300	0,280	0,295
	0,340	0,260	0,265	0,270
	0,351	0,295	0,282	0,286
	0,368	0,319	0,318	0,300
	0,360	0,291	0,279	0,287
	0,370	0,290	0,290	0,280
Effectif	19	19	19	19
Moyenne	0,363	0,296	0,285	0,295
Écart-type	0,0122	0,0134	0,0125	0,0156
Coefficient de variation	3	4,5	4	5

à titre d'exemple, les résultats obtenus par les laboratoires du Comité Inter-Instituts sur les quatre plantes suivantes:

- feuilles de maïs: origine — Espagne,
- feuilles de palmier: origine — Afrique,
- feuilles de codia discolor: origine — Nouvelle-Calédonie,
- feuilles de pommier COX's orange: origine — France.

Il s'agit d'échantillons différents de ceux analysés précédemment et cités dans notre note présentée au 2^e Colloque sur le Contrôle de l'Alimentation des Plantes cultivées, Séville, 1968; on ne disposait pas, en effet, de quantités suffisantes de ces plantes pour les reprendre par les nouvelles méthodes.

Les tableaux I à VI donnent les résultats analytiques obtenus par une vingtaine de laboratoires.

Le tableau VII est une récapitulation des moyennes et des coefficients de variation obtenus sur les quatre plantes. Nous rappelons enfin dans le tableau VIII les résultats des précédentes méthodes de référence pour calcium et magnésium sur les quatre plantes analysées à cette époque.

TABLEAU III

Fer

	Mais	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
	245	202	103	1363
	264	199	94	1004
	240	191	80	1282
	249	188	87	1179
	266	196	80	1038
	257	206	87	1125
	290	235	96	1155
	264	201	100	1068
	260	203	87	1145
	250	197	83	1099
	264	197	79	1170
	255	188	85	1060
	295	205	85	1125
	235	183	86	1475
	274	214	95	1172
	240	190	85	1015
Effectif	16	16	16	16
Moyenne	259,28	199,69	88,28	1154,69
Écart-type	16,886	12,34	7,225	126,65
Coefficient de variation	6,5	6	8	11

Quelques commentaires résultent de la lecture des divers tableaux.

Les méthodes adoptées pour le dosage du *calcium* et du *magnésium* par absorption atomique aboutissent à des coefficients de variation (tableaux I et II) meilleurs que dans les méthodes précédentes. La comparaison des modes opératoires fait apparaître en outre la grande simplicité des nouvelles méthodes. En ce qui concerne la justesse des méthodes d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique, nous précisons seulement qu'une comparaison avait été effectuée entre les méthodes de 1968 et celles par absorption atomique; ce travail collaboratif avait, dans un premier temps, permis de poser les bases des nouvelles méthodes aboutissant aux mêmes résultats. Ceci ne devait d'ailleurs pas présenter de difficultés puisque l'on conservait le même mode de minéralisation et de mise en solution et qu'en outre l'absorption atomique est largement utilisée aujourd'hui à l'analyse végétale (2).

Les coefficients de variation interlaboratoires qui se situent maintenant entre 3 et 5, prouvent la grande sécurité de ces méthodes on peut même penser que les écarts proviennent pour la plus grande part de la mise en solution des échantillons. Nous précisons également qu'un coefficient d'erreur personnel peut exister, en particulier lorsque l'opérateur n'a pas la pratique de la méthode. L'expérience du Comité Inter-Instituts et bien

TABLEAU IV

Manganèse

	Mais	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
	66	623	647	135
	67	688	640	138
	71	648	654	135
	54	632	678	124
	70	587	602	134
	64	637	660	136
	67	601	637	137
	62	667	690	130
	66	638	687	134
	76	642	675	146
	67	642	660	135
	68	671	702	137
	66	635	650	134
	64	600	650	140
	60	617	640	129
	69	592	617	135
	68	613	650	144
	65	610	645	149
Effectif	18	18	18	18
Moyenne	66,094	630,144	654,683	136,2
Écart-type	4,626	27,775	25,050	5,942
Coefficient de variation	7	4	4	4

d'autres d'ailleurs, ont maintes fois prouvé que la fidélité d'un résultat était très dépendante de l'expérience acquise par l'analyste.

Les résultats obtenus pour les *oligo-éléments* sont à la fois encourageants et critiquables. Pour le fer (tabl. III), les coefficients de variation s'échelonnent de 6 à 11 sur les quatre plantes (ils vont de 6 à 15 pour l'ensemble des 13 plantes analysées). Des coefficients supérieurs à 10 peuvent être considérés comme élevés. Nous n'avons, pour le moment, trouvé les causes de ces dispersions accidentelles.

Le dosage du manganèse (tabl. IV) aboutit à des coefficients de variation interlaboratoires de 4 à 7 % (4 à 10 % pour l'ensemble des plantes analysées au C.I.I.). Il semble bien que les coefficients élevés correspondent à des plantes pauvres en manganèse (teneur inférieure à 80 ppm), mais ceci est normal, car il s'agit d'analyses de routine où tous les échantillons sont systématiquement traités dans les mêmes conditions opératoires.

Les teneurs en cuivre (tabl. V) des plantes se situent d'une façon générale entre 4 et 20 ppm avec des exceptions telles que le pommier Cox's orange qui contient 179 ppm ou la vigne (800 ppm). Les conditions analytiques tiennent donc essentiellement compte de teneurs inférieures à 20 ppm. Dans cette gamme d'analyses, les coefficients de variation vont de 10 à 20 % ;

TABLEAU V

Cuivre

	Mais	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
	10,1	7,1	5	172
	12	9	4,3	178
	11	9	4	200
	11	8,5	4	171
	9,7	8,1	—	178
	—	—	—	177
	10	8	3	178
	12	10	5	198
	12	8	4	176
	15	10	5	176
	12,5	9,3	5,5	181
	10,7	8,7	5,6	178
	11	8,5	4	177
	10	7,5	4,5	177
	11	10	4,5	175
	11,8	10,9	4,7	185
	10	8	2,5	171
	10	9	4	175
Effectif	17	17	16	18
Moyenne	11,640	8,800	4,350	179,011
Écart-type	1,323	1,0087	0,8238	7,9665
Coefficient de variation	12	11	19	4

sur les quatre plantes citées, on constate nettement que le coefficient de variation varie dans le sens inverse de la teneur (coefficient de variation = 4 % pour 179 ppm de cuivre, et coefficient de variation = 19 pour 4,3 ppm).

La question se pose de savoir si la dispersion observée d'une façon générale est admissible ou non. Du point de vue analytique, le dosage du cuivre suit un protocole semblable aux autres éléments: en particulier la prise d'essai est la même. Il est probable que l'on améliorerait les écarts interlaboratoires si la prise d'essai était augmentée. Mais la dispersion résulte probablement aussi des conditions spectrométriques, conditions de flamme, sensibilité de l'appareil, ainsi que de la préparation de l'échantillon où les risques de contaminations sont élevés.

Quant au zinc (tabl. VI), on note des coefficients pour l'ensemble des 14 échantillons analysés de 5 à 31 %. Malgré la grande sensibilité du dosage du zinc par absorption atomique, on constate encore que les faibles teneurs en zinc ($Zn < 20$ ppm) conduisent à des coefficients de variation supérieurs à 20 %; ce point étant mis en évidence, il n'en reste pas moins vrai que pour des teneurs classiques (zinc entre 25 et 130 ppm), les coefficients de variation sont souvent entre 8 et 20 %.

TABLEAU VI

Zinc

	Mais	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
	28	20	7,5	74
	30	24	10	81
	30,5	25,2	12,2	74
	35,9	26,5	17,7	84
	27	23	13	75
	26	20	10	78
	29	23	11	80
	37	34	20	89
	37	29	20	76
	30,4	22,1	11,4	77
	30	23	9,3	78
	29	29	10	76
	28	22	9,5	73
	33	27,6	13,2	82
	27	24,5	10,5	77
Effectif	15	15	15	15
Moyenne	30,52	24,86	12,35	78,26
Écart-type	3,607	3,802	3,878	4,277
Coefficient de variation	12	15	31	5

Le dosage du zinc dans les milieux végétaux apparaît donc difficile, d'autant plus que malgré une étude systématique des différents paramètres, les laboratoires du C.I.I. ne sont pas parvenus à définir les causes véritables de cette dispersion. L'on a incriminé tour à tour l'hétérogénéité de l'échantillon, la minéralisation, les contaminations, les conditions de dosages, les interactions analytiques, autant de problèmes non encore résolus.

Mais il est probable, sinon sûr, que nous ne savons faire mieux par d'autres méthodes. Le C.I.I. n'a renoncé ni à élucider le problème posé par le dosage du zinc, ni à l'améliorer, soit par la présente méthode, soit par toutes autres dignes de confiance.

Conclusions

Finalement, si le C.I.I. propose un pas en avant avec ces nouvelles méthodes, les conclusions du présent travail resteront pratiquement les mêmes que celles déjà formulées il y a quatre années (1): l'amélioration présente n'exclue pas les aménagements nouveaux, ni l'extension des méthodes. S'il faut parfaire les dosages du cuivre et du zinc, la tâche du C.I.I. vise actuellement les dosages du sodium, du bore, du soufre, du chlore, du molybdène, du cobalt et des autres oligo-éléments.

TABLEAU VII

Récapitulation des résultats obtenus en 1972 sur les quatre plantes analysées
par spectrométrie d'absorption atomique

Calcium	Mais	Palmier	Codia	Pommier Cox's
Moyenne %	1,122	0,800	0,831	2,137
Écart-type	0,0572	0,0337	0,0367	0,0784
Coefficient de variation %	5	4	4	4
Magnésium	1	2	3	4
Moyenne %	0,363	0,296	0,285	0,295
Écart-type	0,0122	0,0134	0,0125	0,0156
Coefficient de variation %	3	4,5	4	5
Fer	1	2	3	4
Moyenne ppm	259,3	199,7	88,3	1154,7
Écart-type	16,886	12,340	7,225	126,650
Coefficient de variation %	6,5	6	8	11
Manganèse	1	2	3	4
Moyenne ppm	66,09	630,1	654,7	136,2
Écart-type	4,626	27,775	25,050	5,942
Coefficient de variation %	7	4	4	4
Cuivre	1	2	3	4
Moyenne ppm	11,16	8,80	4,35	179,0
Écart-type	1,3230	1,0087	0,8238	7,9665
Coefficient de variation %	12	11	19	4
Zinc	1	2	3	4
Moyenne ppm	30,52	24,86	12,35	78,26
Écart-type	3,607	3,802	3,878	4,277
Coefficient de variation %	12	15	31	5

TABLEAU VIII

*Résultats obtenus sur quatre plantes en 1968
par les précédentes méthodes de référence pour calcium et magnésium*

Calcium	Agrume	Mais	Pommier	Riz
Moyenne %	6,067	0,981	1,353	0,64
Écart-type	0,1988	0,0720	0,0793	0,041
Coefficient de variation %	3,28	7,34	5,86	6,41
Magnésium	1	2	3	4
Moyenne %	0,248	0,304	0,281	0,166
Écart-type	0,0166	0,0261	0,0260	0,0149
Coefficient de variation %	6,72	8,58	9,25	9,03

BIBLIOGRAPHIE

1. Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux: Azote, phosphore, potassium, sodium, calcium, magnésium: par les laboratoires membres du Comité Inter-Instituts présenté par M. PINTA, 2^e Coll. Eur. Med. Sobre el Control Alim. Plantas Cultivadas, Séville, 1968; id. L'Agro-nomie Tropicale, XXIV 9, 827—835 (1969).
2. Spectrométrie d'absorption atomique, M. PINTA et coll., 2 vol., 1971.

Summary

The Inter-Institute Committee have decided the studying and adoption of the methods based on the atomic absorption regarding the calcium and magnesium to be fed, and as to the second point, the methods as per atomic absorption have been studied and adopted regarding iron, manganese, zinc, copper.

The current paper applying the operational way of the mineralization described at Seville recommends at present analytical minutes for the determination of Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, to be made by atomic absorption along with the inter-laboratory results obtained being indicated. The I.I.C. have decided to maintain for the feeding of the N, P, K, the methods of reference described at Sevilla, which are giving entire satisfaction same as before.

Pinta Maurice.

Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux : détermination des éléments : calcium, magnésium, fer, manganèse, zinc et cuivre par absorption atomique.

In : Contrôle de l'alimentation des plantes cultivées. Budapest (HON) ; s.l. : Académie des Sciences de Hongrie ; CII, 1972, p. 143-158.

Contrôle de l'Alimentation des Plantes Cultivées : Colloque, 2., Séville (ESP), 1968.