

INSTITUT DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES DU CAMEROUN

DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE DU CUIVRE
DANS LES SOLS, LES VEGETAUX ET LES TISSUS ANIMAUX

Jean SUSINI
Laboratoire de Chimie de la Section de pédologie
de l'I.R.CAM.

DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE DU CUIVRE
DANS LES SOLS, LES VÉGÉTAUX ET LES TISSUS ANIMAUX

Jean SUSINI

Laboratoire de Chimie de la Section de Pédologie
de l'I.R.C.A.M.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

N° du Rapport P 108

Date de Sortie Décembre 1959

INTRODUCTION

!:-:-:-:-:~!~

Afin de doser le cuivre dans les sols, des extraits de sols, des plantes et en dernier lieu dans le sérum sanguin, nous avons choisi une méthode spectrographique avec excitation dans l'arc à courant continu. Ne disposant que d'un spectrographe à dispersion assez faible, nous avons dû, pour travailler sur des spectres peu riches en raies, adopter une méthode chimique de séparation préalable, avec le désir d'utiliser un procédé sûr, s'appliquant indifféremment à des milieux d'attaque différents (fusion alcaline, attaque sulfonitrique, etc...), nous avons retenu comme produit d'extraction, la dithizone, travaillant à pH 8-9, zone où se trouvent extraits, en plus du cuivre, d'autres éléments intéressants, qu'il est alors possible de doser ultérieurement. Dans ce cas, la non spécificité de la dithizone n'apparaît plus comme un handicap, car le spectrographe assure la séparation.

Nous avons insisté, particulièrement sur notre installation, pensant que le relativement bon marché de ce matériel en regard de la robustesse et des possibilités d'extension à d'autres analyses (1) peut permettre pour un laboratoire moyen d'envisager un tel équipement.

Nous traiterons successivement de :

- I - L'Appareillage
- II - La technique du dosage
- III - La discussion des résultats
- IV - Une bibliographie sommaire
- V - Une liste des fournisseurs.

.../...

(1) La même installation sert également en spectrographie de flamme AIR/C2H2 pour le dosage simultané de K - Na - Mg - Mn.-

La fente est une fente symétrique permettant des réglages a quelques μ près, devant, se trouve fixé un filtre à 3 échelons, laissant passer 100 %, 25 % et 5 % de la lumière.(1)

Le spectrographe est utilisé avec 2 condensateurs achromatiques destinés à l'illumination correcte de l'instrument, l'un de ces condensateurs est muni d'un diaphragme destiné à isoler une partie de l'image de l'arc formée par la première lentille.

Le porte-électrode prévu pour l'appareil n'étant pas pratique, nous l'avons remplacé par un autre du type de Gramont, fabriqué par Hilger et Watts de Londres (afin d'adapter cet appareil, il nous a fallu modifier le banc d'optique comme le montre la photo. (fig.1).

Le système d'excitation.- (fig. 2)

Malgré les avantages procurés par l'étincelle, nous avons préféré utiliser l'arc en courant continu.

Le courant nous est fourni par une génératrice accouplée à un moteur triphasé. Il s'agit d'une dynamo des Ateliers d'Orléans, 4 pôles, excitation shunt, courant 120 volts, intensité 21 ampères, puissance disponible aux bornes 2,4 KW.

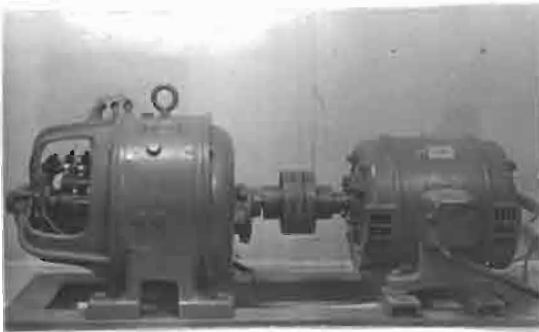


Fig 2 generatrice courant continu

Le courant débité est réglé par un rhéostat a commande manuelle, disposé en série sur l'arc; pour permettre un réglage fin le rhéostat est muni d'un vernier au 1/10ème rendant possibles des sauts par 0,1 ampère.

.../...

(1) Prochainement l'appareil sera équipé avec un secteur tournant de raison 2.

Les électrodes

Elles sont en graphite, fabriquées par la Société le Carbone Lorraine, il s'agit de la qualité "207" de dimensions 7 x 120 mm et 3 x 120 pour la contre électrode.

Le plus gros handicap que nous ayons eu, est la difficulté de trouver sur le marché un tour de taille des électrodes ;

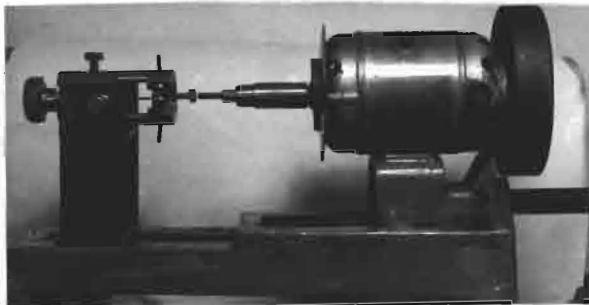


Fig 3 tour de taille des electrodes

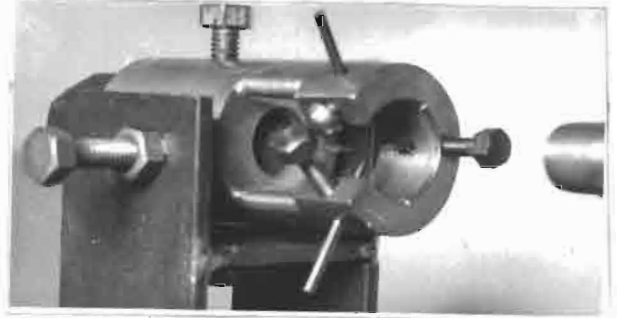


Fig 4 detail de l'outil

devant cette difficulté, notre atelier a réalisé l'ensemble de l'appareil à partir d'un petit moteur universel, il en a été de même pour l'outil de taille (inspiré de celui décrit par Mitchell, dans son ouvrage : The spectrographic analysis of soils, plants, and related materials) (fig. 3 et 4) avec un tel outil, nous taillons environ 150 électrodes sans réglage des couteaux, qui, quoique étant en acier trempé, s'usent assez vite ; à l'usage, la précision s'est trouvée suffisante.

Les plaques, leur traitement, leur lecture

Nous avons utilisé des plaques format 6 x 13, spectroguil UV rapide fabriquées par la Maison Guilleminot à Paris. Ces plaques se sont révélées stables sous nos climats.

Après exposition ; elles sont développées dans le révélateur Kodak D-19 b.

Rhodol.....	2,2 g !	
Sulfite de sodium anhydre	72 g !	
Hydroquinone	8,8 g !	Compléter à
Carbonate de sodium anhydre	48 g !	1000 cm ³
Bromure de potassium	4 g !	



Fig 5 densitometre photo-electrique

Temps de développement
3mm30 à 25° (pour chaque plaque un révélateur) lavage à l'eau et fixage dans une solution d'hyposulfite de sodium à 250 g/litre.

Après séchage à l'abri des poussières les plaques sont lues avec un densitometre photo-electrique construit par la Société Générale d'Optique (Paris)(Fig. 5);

.../...

l'obtention d'un éclairage stable de cet appareil a présenté beaucoup de difficultés ; en dernier ressort, nous avons utilisé des accumulateurs en tampon sur le circuit.

II - LA TECHNIQUE D'EXTRACTION ET DE DOSAGE

--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:--

Afin d'obtenir des spectres aussi simples que possible, permettant l'emploi de fentes relativement larges, gage d'une photométrie précise et d'avoir la possibilité de travailler sur un milieu d'excitation identique, nous nous sommes orientés vers une séparation chimique préalable de l'élément à doser. La diphenyl-thiocarbazone (Dithizone) présente le plus d'intérêt du fait de son aptitude à extraire les traces, en même temps, à condition de se mettre dans une zone de pH favorable, la possibilité d'extraire quantitativement d'autres métaux ultérieurement dosables, - à pH 8-9 sont extraits à 100 % :

Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Ni, Co, Pb.

Mise en solution de l'échantillon

a) Pour les terres

Nous opérons par fusion alcaline - 2 g. de terre sont intimement mélangés avec 8 g. environ d'un mélange a parties égales de carbonate de sodium et de carbonate de potassium (purs pour analyses).

Le résidu de la fusion est repris dans le creuset de platine par environ 50 cc. d'eau bouillante, le culot se détache alors très bien, on le transvase dans un bécher, on acidifie par HCl en excès, on porte à l'ébullition 5 minutes, on ajoute ensuite 5 cc. de solution de gélatine à 2,5 %, après 10 minutes de repos, on filtre sur filtre rapide.

Le dépôt sur filtre est entraîné dans 40 cc d'HCl au 1/5e bouillant, nouvelle filtration, le filtrat est joint au premier, la solution est mise a concentrer sur bain de sable, jusqu'a environ 80 cm³.

La solution est alors additionnée de 25 cc de citrate d'ammonium à saturation et amenée à pH 8, 5-9 avec de l'ammoniaque pure, à ce pH il ne doit pas y avoir de trouble dû à un début de précipitation des hydroxydes ; cette solution est prête pour l'extraction.

b) Pour les végétaux et les tissus animaux

La mise en solution se fait par attaque sulfonitrique classique, (acide nitrique fumant), le liquide d'attaque parfaitement blanc (ou légèrement jaune paille) est additionné d'un peu d'eau distillée (s'il y a un dépôt, végétaux contenant de la silice, la solution est filtrée, le dépôt lavé sur filtre) et de 15 cc de solution à saturation de citrate d'ammonium, on amène, comme pré-

.../...

cédemment à pH 8,5-9, la solution est prête pour l'extraction.

L'extraction avec la dithizone

Les solutions refroidies dont les pH sont ajustés, sont transvasées dans une ampoule à décantation de 250 cc, on ajoute 5 cc de solution de dithizone à 0,1 % dans CCl_4 , on agite, on laisse reposer et soutire la couche rouge de dithizonates, on répète plusieurs fois cette extraction jusqu'au moment où la dithizone reste verte (en général 3 extractions suffisent), traiter une fois avec 5 cc de $CHCl_3$ pour rincer joindre l'extrait aux précédents ; les extraits en béchers de 50 cc sont évaporés à froid sous un ventilateur formant une légère dépression au-dessus des récipients.

Préparation de l'échantillon a spectrographier

Afin d'obtenir une excellente stabilité de l'arc en même temps qu'une bonne conductibilité thermique, nous avons essayé plusieurs mélanges de base (Buffer) devant servir de support aux dithizonates.

Le mélange suivant a été adopté :

Carbonate de lithium	0,2 g.
Sulfate de potassium	1 g.
Poudre de graphite	2 g.

Le lithium incorporé sert d'étalon interne, destiné à compenser les petites variations d'excitation.

Ce mélange est broyé et homogénéisé soigneusement au mortier d'agate pendant 20 minutes.

Des portions de 500 mg. de ce mélange sont disposées dans des petites capsules de silice. Les dithizonates secs, se trouvant dans les béchers de 50 cc sont épuisés par un peu de $CHCl_3$ et versés quantitativement sur le mélange ; on épuise par le chloroforme jusqu'au moment où l'extrait est clair. On évapore à l'air les extraits transvasées dans les capsules (2 ou 3 cc au maximum), on porte 10 minutes à l'étuve 105° pour chasser les dernières traces de solvant et on fait tomber le mélange dans un mortier d'agate bien sec, on rince la petite capsule avec quelques gouttes de $CHCl_3$, on verse le liquide de rinçage sur le mélange se trouvant dans le mortier, on fait sécher 10 minutes à l'étuve, on homogénéise 15 minutes. Cette poudre va servir à bourrer les électrodes.

Les électrodes

Sont taillées à partir des charbons de 7 mm de diamètre coupés en 4, les côtés de taille sont les suivantes (en mm) (fig.6) diamètre extérieur $3 \text{ mm} \pm 0,1$, diamètre intérieur 1,5 mm, profondeur du trou 8 mm, longueur du cylindre ramené à 3 mm, 12 mm. Cette électrode est garnie pour le dosage par environ 15 mg du mélange, bourrage léger avec un cylindre de verre étiré de 1,5 mm de diamètre.

Pour éviter les pertes au bourrage, l'électrode est placée sur un ratelier et coiffée par un morceau de plexiglas épais, creusé en son milieu d'un trou de 1,5 mm de diamètre, il suffit alors, en s'aidant du bourroir de faire tomber la poudre dans le cratère de l'électrode (fig.7).

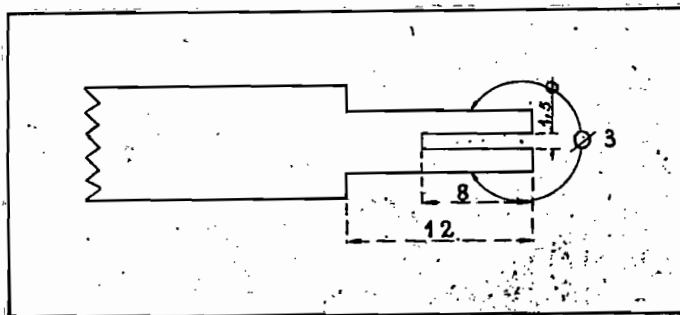


Fig 6 cotes de taille en mm

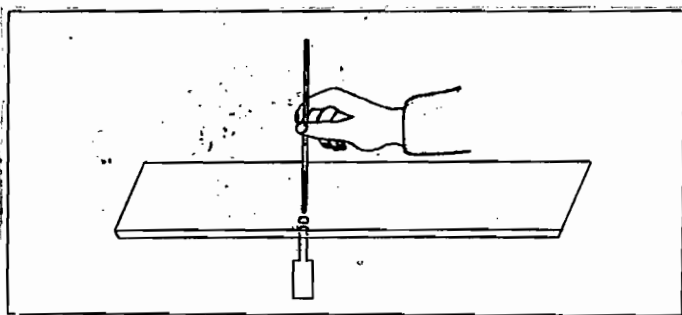


Fig 7 bourrage d'une electrode

Ensuite, les électrodes sont chauffées avec précautions dans la flamme d'un bec Bunsen en alliage d'aluminium (ce chauffage évite le débouillage dans l'arc) il ne faut pas que l'électrode soit portée au rouge ; des essais répétés ont montré que dans ce cas là reproductibilité est mauvaise, vraisemblablement du fait du départ d'un peu de cuivre. L'opération dure environ 1 minute.

Conditions électriques d'excitation - Prise du cliché

La fente du spectrographe est ouverte à 20μ , les électrodes sont écartées de 1 cm (fig.8), la tension aux bornes de la génératrice est réglée à environ 117 volts, on utilise une excitation anodique. Le rhéostat est ajusté à une position reprérée à l'avance, telle que lorsqu'on amorce l'arc avec une électrode auxiliaire, l'intensité se trouve d'être environ 9,5 A, les électrodes devenues lumineuses sont ajustées, sur les repères

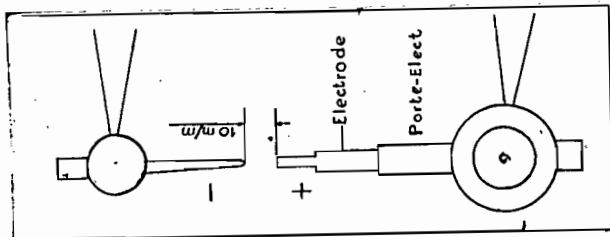


Fig 8 position des electrodes

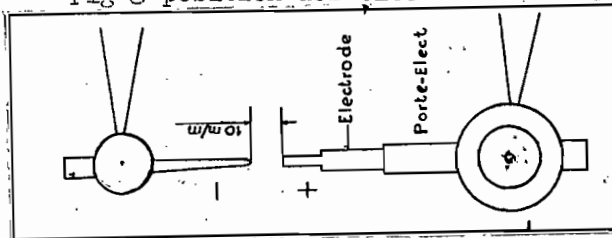


Fig 9 repères sur le diaphragme

dessins sur le diaphragme porté par la 2e lentille de focalisation, lorsque l'intensité du courant se situe entre 8,5 A et 9 A, on débute la pose qui sera de 1 minute l'intensité, pour se maintenir entre ces valeurs devra être réajustée pendant la pose en agissant sur le rhéostat divisionnaire, ce même, il sera nécessaire de ramener l'image projetée des charbons, sur leurs repères. La zone spectrographiée se situe à 1,5 mm du bord de l'anode (portant l'échantillon), elle a une largeur de 0,5 mm sur 9 mm de long (fig.9). Pendant la combustion de l'échantillon la différence de potentiel aux bornes de l'arc est d'environ 40 - 50 volts.

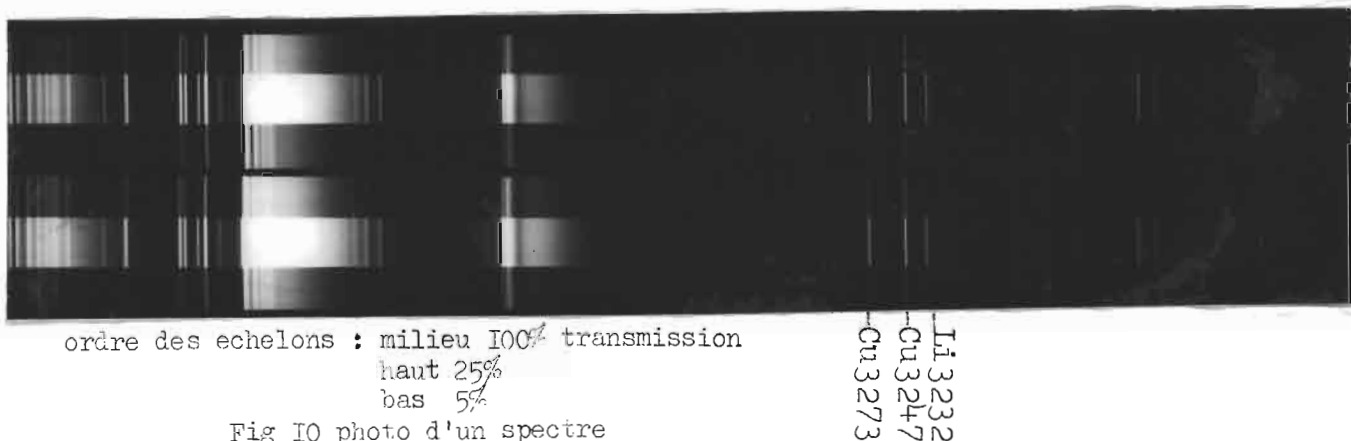
Utilisation des plaques

Après développement et séchage, les plaques sont lues au densitomètre, les raies utilisées sont : (fig.10)

Lithium 3232 Å
Cuivre 3273 Å

La courbe de dosage est construite en portant en ordonnées le rapport des intensités des raies 3273 cu/3232 Li, en abscisse les gammas de cuivre contenus dans la prise de 500 mg de poudre. Le densitomètre est utilisé avec la fente n° 2.

Afin d'éliminer la présence continuelle et constante du cuivre à l'état d'impureté, nous avons construit notre courbe



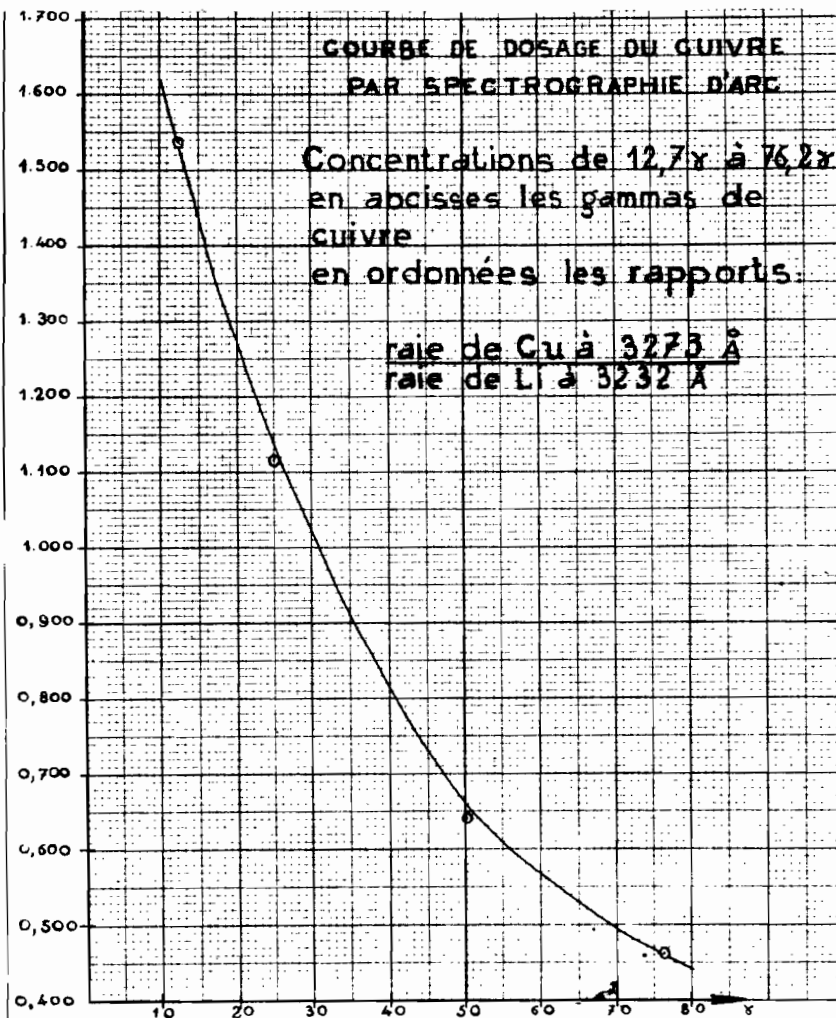
en choisissant un échelon (celui correspondant à 5 % de transmission), ou, dans les conditions habituelles et avec les produits employés (acides, charbon ...) la raie parasite du cuivre, trop faible, n'est pas marquée, cela évite le très gros travail de purification, il est toutefois nécessaire de faire un étalonnage pour chaque nouveau lot de réactifs. L'inconvénient d'une telle façon de faire, pas gênant pour notre travail, est que les dosages ne peuvent commencer que pour 10 gammas de Cu.

Discussion des résultats

Pour l'étalonnage (fig. 11), nous nous sommes servi d'une solution de $SO_4^{2-}Cu$, pur, pour analyse, les concentrations suivantes, ont été choisies comme répondant le mieux aux quantités que nous avons à déterminer.

12,7 - 25,4 - 50,8 - 76,2 gammas.

Les solutions contenant ces quantités sont traitées exactement de la même façon que pour les dosages réels (ces quantités de cuivre, vont donc se trouver dans les 500 mg de poudre de graphite contenant l'étalon). La moyenne des rapports : in-



tensité raie du cuivre sur intensité raie du Li, pour chaque concentration va servir à construire la courbe. Chaque rapport ayant servi à l'établissement de cette moyenne sera comparé à la courbe, les concentrations correspondantes en cuivre vont servir à définir le groupement des résultats autour de la moyenne.

On exprimera :
l'écart quadratique :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

le coefficient de variance : $\sigma\% = \frac{\sigma \times 100}{\bar{x}}$

n = nombre de déterminations
 \bar{x} = la moyenne de n déterminations
 x = les déterminations individuelles.

		Cuivre trouvé						Ecart					Erreur
Cuivre		1	2	3	4	5	6	maxi-	moyen-	σ	$\sigma\%$	relative	
en γ								mum γ	ne en γ			moyenne	
12,7	13,5	13,5	11,5	11,5	12,5	15	2,1	12,9	1,37	10,7	8,4		
25,4	28,5	25,4	28	31,5	19		6,4	26,4	4,8	18,8	7,6		
50,8	49,5	50,5	48	50,8			2,8	49,7	1,79	3,5	2,1		
76,2	67	85	78	76,2	79		9,2	77	6,5	8,5	5,8		

Ces résultats ont été obtenus dans les conditions de travail de routine, sans précautions particulières, il est bien certain qu'il serait possible de les améliorer considérablement, en adaptant mieux notre matériel (notamment la source d'excitation).

L'avantage sur une méthode chimique nous a paru certain ; manipulation de séparation et de concentration, plus simples, aucun soucis d'interférences grande généralité d'emploi ; précision assez bonne vu les faibles quantités dosées.

Bibliographie sommaire

- (1) - Mitchell (R.L.) The spectrographic analysis of soils, Plants and related Materials. Commonwealth Bureau of soils-Technical communication n° 44(England). 1956
- (2) - Ahrens (L.H.), 1954.- Spectrochemical Analysis. ADDISON-WESLEY Publishing Company. Cambridge 42, Massachusettes.
- (3) - Mme Morand, Kiehl (M.).- L'analyse spectrographique des réfractaires siliceux, silico-alumineux et alumineux. Bull.soc.,Fr. de Céramique. 1955 - N° 27 - 3 - 11
- (4) - Wark (W.J.), 1954.- Spectrographic analysis of Cu - Zn et Co, Extrated Plants and soils as dithizonates. Anal. Chem. Vol. 26 n° 1 (janvier) page 203.
- (5) - Pratt (P.E.), Bradford (G.), 1958.- Séparation and détermination of total Copper and Zinc in soils. Soils sci. Soc. Amer.- Proc.,vol. 22,5,339 -

- Liste du matériel principal
- Adresses des fabricants

(Les prix en nov. 1958, taxes incluses)

- <u>Spectrographe UV 30</u>	
(Société Générale d'Optique, 76 Boulevard de la Villette- Paris complet avec banc d'optique, lentilles, mais sans porte-électrodes	950.000
- <u>Densitomètre HUET</u>	
Avec transformateur et Galvanomètre	650.000
- <u>Rhéostat d'arc - et voltmères - Ampères</u>	
E.BERGE, 48 rue Servan - PARIS 11ème	environ 60.000
- <u>1 Groupe convertisseurs 120 volts - 20 ampères</u>	
Matériel d'occasions révisé Westendrop - 10 Cité Phalsbourg-Paris XIème	94.000
- <u>Porte-électrodes, type de Gramont</u>	
Utilisable également en étincelle, isolement 20.000 volts, Hilger et Watts - 98 St Pancras Way - London (correspondant en France : Dannatt)	80.000

	1.834.000
	=====