

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

DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS Ca, Mg, Fe, Mn, Zn et Cu
PAR ABSORPTION ATOMIQUE (1)

M. PINTA

ORSTOM, 70-74, route d'Aulnay, 93140 Bondy, France

INTRODUCTION

Le Comité Inter-Instituts pour l'étude des techniques d'analyse foliaire (CII) 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 CII étaient fondées sur des principes classiques : dosage de l'azote selon Kjeldahl, dosage du phosphore par photométrie du complexe phosphovanado-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 CII 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 inter-laboratoires 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 qui continuent à donner entière satisfaction.

1. — 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.

(1) Communication présentée par le CII au 3^e Colloque Européen et Méditerranéen sur le Contrôle de l'Alimentation des Plantes cultivées ; 4-8 Septembre 1972, Budapest.

A. — Réactifs :

- acide chlorhydrique concentré p. a. d = 1,19,
- acide fluorhydrique p. a.,
- eau déminéralisée.

B. — Mode opératoire :

- homogénéiser la poudre végétale finement broyée et la sécher 16 heures à 70-80 °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.

Remarques. — 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 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 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.

2. — MÉTHODES DE DOSAGES

2.1. CALCIUM.

A. — Domaine de dosages : 0,01-5 p. 100 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 CaCO₃ et titre 1 000 µgCa/ml ; dissoudre 2,497 g CaCO₃ p. a. avec 50 ml H₂O et 25 ml HCl concentré, ajouter de l'eau déminéralisée p. f. 1 000 ml ;
- solution calcium à 100 µg/ml : diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution Ca 1 000 µg/ml ;

O. R. S. T. O. M. C.I.I.
Collection de Référence

n° B 6209 Pado.

— solution mère de lanthane : elle est préparée à partir de La_2O_3 pour titrer 15 p. 100 La ; dissoudre 175,5 g de La_2O_3 dans 185 ml HCl concentré et de l'eau déminéralisée, jauger à 1 000 ml ;

— solution de lanthane à 3 p. 100 : diluer 200 ml de solution La 15 p. 100 à 1 000 ml à l'eau déminéralisée.

C. — Etalonnage : à 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 p. 100	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 3 000 $\mu\text{g/ml}$ (0,3 p. 100) et HCl 2 p. 100.

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

L'étalon « O » 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 p. 100 et La 0,3 p. 100.

F. — Conditions spectrales :

— lampe à cathode creuse de calcium,

— longueur d'onde : 422,67 nm,

— flamme acétylène-air oxydante.

Les autres conditions dépendent de l'appareillage.

Exécuter la mesure spectrométrique en quatre répétitions.

G. — Faire un essai à blanc.

2.2. MAGNÉSIUM.

A. — Domaine de dosages : 0,005-2 p. 100 de magnésium.

B. — Réactifs :

— acide chlorhydrique concentré p. a. d = 1,19 ;

— solution mère de magnésium : $\text{Mg} = 1 000 \mu\text{g/ml}$; 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 1 000 ml ;

— solution magnésium à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution à 1 000 $\mu\text{g/ml}$.

On peut également partir de sulfate de magnésium : dissoudre 0,495 g de MgSO_4 dans 1 000 ml d'eau ($\text{Mg} = 100 \mu\text{g/ml}$).

C. — Etalonnage : préparer une gamme de solution 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 « O » 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 p. 100.

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.

2.3. FER.

A. — Domaine de dosages : 50-1 000 ppm de fer dans l'échantillon séché.

B. — Réactifs :

— acide chlorhydrique concentré p. a. d = 1,19 ;

— solution mère de fer ($\text{Fe} = 1 000 \mu\text{g/ml}$) ; 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 1 000 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 1 000 $\mu\text{g/ml}$.

C. — Etalonnage : préparer une gamme de solutions selon les indications du tableau ci-après :

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 « O » 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 p. 100 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.

2.4. MANGANÈSE.

A. — Domaine de dosages : 50-1 000 ppm de manganèse dans l'échantillon séché.

B. — Réactifs :

— acide chlorhydrique concentré p. a. d = 1,19 ;

— solution mère de manganèse : ($\text{Mn} = 1 000 \mu\text{g/ml}$) ; attaquer 1 g de manganèse en poudre p. a. avec 23 ml d'acide chlorhydrique, compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée ;

— solution manganèse à 100 $\mu\text{g/ml}$: diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution de manganèse à 1 000 $\mu\text{g/ml}$.

Remarques. — Il est possible également de préparer la solution mère à partir de permanganate de potassium.

C. — Etalonnage : préparer une gamme de solutions étalons selon les indications du tableau ci-après :

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 µg/ml.

L'étalon « O » 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 p. 100 pour avoir Mn entre 1 et 20 µg/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 mise en solution.

2.5. 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 : Zn = 1 000 µg/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 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée ;
- solution zinc à 100 µg/ml : diluer 10 fois à l'eau déminéralisée la solution à 1 000 µg/ml.

C. — Etalonnage : préparer une gamme de solutions étalons selon les indications du tableau ci-après :

Zn µg/ml	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml Zn 100 µg/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 µg/ml.

L'étalon « O » 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 p. 100.

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.

2.6. 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 = 1 000 µg/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 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée ;

— solution cuivre à 100 µg/ml : diluer 10 fois la solution Cu 1 000 µg/ml dans l'eau déminéralisée ;

— solution cuivre à 10 µg/ml : diluer 10 fois la solution Cu 100 µg/ml dans l'eau déminéralisée.

C. — Etalonnage : préparer une gamme de solutions étalons selon les indications du tableau ci-après :

Cu µg/ml	0	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2
ml Cu 10 µg/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'étalonnage différent (0-10 µg/ml).

L'étalon « O » 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 p. 100 pour avoir Cu entre 0,1 et 2 µg/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.

3. — 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, 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 II^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 le calcium et le magnésium sur les quatre plantes analysées à cette époque.

Quelques commentaires résultent de la lecture des divers tableaux.

TABLEAU I. — Calcium

	Maïs	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
Ecart type	0,057 2	0,033 7	0,036 7	0,078 4
Coefficient de variation	5	4	4	4

TABLEAU II. — Magnésium

	Maïs	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
Ecart type	0,012 2	0,013 4	0,012 5	0,015 6
Coefficient de variation	3	4,5	4	5

TABLEAU III. — Fer

	Maïs	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
245	202	103	1 363	
264	199	94	1 004	
240	191	80	1 282	
249	188	87	1 179	
266	196	80	1 038	
257	206	87	1 125	
290	235	96	1 155	
264	201	100	1 068	
260	203	87	1 145	
250	197	83	1 099	
264	197	79	1 170	
255	188	85	1 060	
295	205	85	1 125	
235	183	86	1 475	
274	214	95	1 172	
240	190	85	1 015	
Effectif	16	16	16	16
Moyenne	259,28	199,69	88,28	1 154,69
Ecart type	16,886	12,34	7,225	126,65
Coefficient de variation	6,5	6	8	11

TABLEAU IV. — Manganèse

	Maïs	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
Ecart type	4,626	27,775	25,050	5,942
Coefficient de variation	7	4	4	4

Les méthodes adoptées pour le dosage du **calcium** et du **magnésium** par absorption atomique aboutissent à des coefficients de variation (Tabl. 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 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.

TABLEAU V. — Cuivre

	Maïs	Palmier	Codia discolor	Pommier Cox's orange
10,1	7,1	5	171	
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
Ecart type ..	1,323	1,008 7	0,823 8	7,966 5
Coefficient de variation ...	12	11	19	4

TABLEAU VI. — Zinc

	Maïs	Palmier	Codia discolor	Pom- mier 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
Ecart type	3,607	3,802	3,878	4,277
Coefficient de varia- tion	12	15	31	5

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

Calcium	(1) Maïs	(2) Palmier	(3) Codia	(4) Pommier Cox's
Moyenne p. 100	1,222	0,800	0,831	2,137
Ecart type	0,057 2	0,033 7	0,036 7	0,078 4
Coefficient de variation p. 100	5	4	4	4
Magnésium	1	2	3	4
Moyenne p. 100	0,363	0,296	0,285	0,295
Ecart type	0,012 2	0,013 4	0,012 5	0,015 6
Coefficient de variation p. 100	3	4,5	4	5
Fer	1	2	3	4
Moyenne ppm	259,3	199,7	88,3	1 154,7
Ecart type	16,886	12,340	7,225	126,650
Coefficient de variation p. 100	6,5	6	8	11
Manganèse	1	2	3	4
Moyenne ppm	66,09	630,1	654,7	136,2
Ecart type	4,626	27,775	25,050	5,942
Coefficient de variation p. 100	7	4	4	4
Cuivre	1	2	3	4
Moyenne ppm	11,16	8,80	4,35	179,0
Ecart type	1,323 0	1,008 7	0,823 8	7,966 5
Coefficient de variation p. 100	12	11	19	4
Zinc	1	2	3	4
Moyenne ppm	30,52	24,86	12,35	78,26
Ecart type	3,607	3,802	3,878	4,277
Coefficient de variation p. 100	12	15	31	5

Nous n'avons pas, 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 p. 100 (4 à 10 p. 100 pour l'ensemble des plantes analysées au CII). 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 des teneurs inférieures à 20 ppm. Dans cette gamme d'analyses, les coefficients de variation vont de 10 à 20 p. 100 ; 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 p. 100 pour 179 ppm de cuivre, et coefficient de variation = 19 pour 4,3 ppm).

La question se pose de savoir si la dispersion obser-

TABLEAU VIII. — Résultats obtenus en 1968 par les précédentes méthodes de référence pour Ca et Mg

Calcium	Agrume	Maïs	Pommier	Riz
Moyenne p. 100	6,067	0,981	1,353	0,64
Ecart type	0,198 8	0,072 0	0,079 3	0,041
Coefficient de variation p. 100	3,28	7,34	5,86	6,41
Magnésium	1	2	3	4
Moyenne p. 100	0,248	0,304	0,281	0,166
Ecart type	0,016 6	0,026 1	0,026 0	0,014 9
Coefficient de variation p. 100	6,72	8,58	9,25	9,03

vée 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 spectro-métriques, 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 p. 100. 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 p. 100 ; 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 p. 100.

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 CII 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 CII n'a renoncé ni à élucider le problème posé par le dosage du zinc, ni à l'améliorer, soit dans la présente méthode, soit par toutes autres dignes de confiance.

CONCLUSIONS

Finalement, si le CII 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] (Séville 1968) : l'amélioration présente n'exclut pas les aménagements nouveaux ni l'extension des méthodes. S'il faut parfaire les dosages du cuivre et du zinc, la tâche du CII vise actuellement les dosages du sodium, du bore, du soufre, du chlore, du molybdène, du cobalt et autres oligo-éléments.

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, II^e Coll.

Eur. Med. Sobre el Control Alim. Plantas Cultivadas, Séville 1968 ; id. *Oléagineux*, 1969, t. 24, n° 8-9, p. 497-504.
[2] Spectrométrie d'absorption atomique, M. PINTA et coll., 2 vol. Masson Ed. 1971.

Liste des membres du Comité Inter-Instituts.

Ecole 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-Toxicologie) (CEA), Pierrelatte.
Centre National de la Recherche Scientifique, CEPE (CNRS), Montpellier.
Institut Français du Caoutchouc (IFC), Le Mans.
Institut de Recherche pour les Huiles et Oléagineux (laboratoire de diagnostic foliaire) (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 Phytochimie) (SCPA), Mulhouse.
Laboratoire Coopératif Agricole et Viticole (LCAV), Montpellier.
Société Rhône-Progil (laboratoire de la Croix de Berny), Antony.
Centre de Recherches de Gorsein (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'Etude de la Culture Fruitière, Gembloux (Belgique).
Université Agronomique (Section Chimie Agricole), Wageningen (Hollande).
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Section de Fertilité), Sévilla (Espagne).
Estación experimental del Zaidin (Section Chimie Analytique), Granada (Espagne).
Istituto Sperimentale per la Cerealicultura (Section Chimique et Technologique), Roma (Italie).
Companhia Uniao Fabril, Sacavem (Portugal).