
CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la réduction des erreurs dans l'analyse végétale par spectrophotométrie de flamme.* Note de M. MAURICE PINTA et M^{me} COLETTE BOVE, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les conditions expérimentales classiques, l'anion phosphorique perturbe l'émission de flamme du calcium; l'analyse de routine pourra être cependant effectuée soit à l'aide d'une correction graphique simple liée à la concentration relative du phosphore, soit après séparation de l'ion phosphorique sur résine d'échangeur d'ions.

Nous nous proposons d'indiquer dans cette Note les quelques aménagements que nous avons apportés à l'analyse spectrophotométrique des cations dans le milieu végétal. Il s'agit, en particulier, de l'analyse *en série* des éléments : K, Na, Mg, Ca en solution.

La source d'émission est une flamme *air-acétylène* où la solution est introduite sous forme de brouillard. Les émissions caractéristiques sont sélectionnées par filtres optiques ou par prisme, et mesurées photoélectriquement.

La complexité du milieu végétal est une source multiple d'interactions, maintenant connues ⁽¹⁾ à ⁽⁴⁾, dont il y a lieu de tenir compte. On doit envisager : 1° des interactions dues au spectre d'émission d'un élément sur l'un des cations dosés; il est facile de les corriger par un étalonnage approprié; 2° des perturbations résultant de la diversité des anions présents (chlorhydrique, nitrique, sulfurique, etc.); l'erreur qui en résulterait sur le dosage peut être réduite à une valeur inférieure à 1 %, en opérant dosages et étalonnages en présence d'un léger excès d'anion chlorhydrique; 3° l'interaction typique de l'anion phosphorique sur les émissions du calcium; elle est pratiquement négligeable sur sodium et potassium.

Deux possibilités se présentent : soit *corriger graphiquement* le dosage du calcium en fonction de la quantité présente de *phosphore*, soit *séparer l'anion phosphorique*.

Dosage du calcium avec correction graphique. — L'étalonnage photométrique est constitué à l'aide de solutions chlorhydriques à teneurs convenables en cations K, Ca, Mg, Na, mais exemptes de phosphore. La détermination de la concentration en calcium, relativement à cet étalonnage, conduit à une valeur *apparente* : $(Ca)_a$. Cette valeur peut être très diffé-

rente de la concentration *réelle* en calcium (Ca), du fait de la présence de phosphore; la valeur apparente dépend des conditions d'alimentation de la flamme.

L'interférence *phosphore-calcium* est déterminée expérimentalement à partir de plusieurs séries de solutions standard contenant toutes une dose moyenne de K, Na et Mg ($\text{K} = 800 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{Mg} = 40 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{Na} = 20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$). Dans chaque série la concentration [en P varie de 0 à $250 \mu\text{g}/\text{cm}^3$; enfin, les séries diffèrent entre elles par leurs concentrations en calcium qui varient de 50 à $250 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

La photométrie de flamme de ces solutions relativement à un étalonnage exempt de phosphore, conduit à des valeurs apparentes de calcium (Ca)_a qui permettent le tracé des courbes d'interactions P — Ca pour les diverses valeurs de Ca (*fig. 1*).

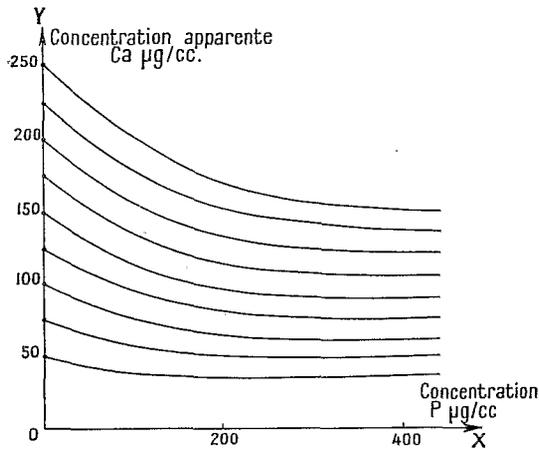


Fig. 1.

Fig. 1 — Courbes des concentrations apparentes de Ca en fonction de P.

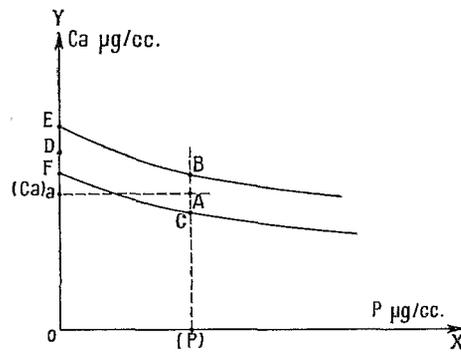


Fig. 2.

Fig. 2 — Graphique de correction du dosage de Ca.

On remarque que la perturbation de calcium par le phosphore déjà signalée par les auteurs ⁽¹⁾ à ⁽⁵⁾, se traduit par une *dépression* des émissions du calcium, et cet affaiblissement est fonction de la concentration relative des éléments P et Ca. Cet affaiblissement d'abord important aux faibles concentrations en phosphore, tend vers un *palier* sensiblement horizontal pour de plus fortes concentrations (100 à $500 \mu\text{g}$ de P/ cm^3). Nous n'envisagerons pas le cas des concentrations en phosphore supérieures à $500 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ puisqu'il n'intéresse pas l'analyse végétale; l'étude complète de cette interaction a fait l'objet d'un récent travail ⁽⁵⁾.

L'analyse d'une solution inconnue s'effectue de la façon suivante: soit (Ca)_a la valeur en microgrammes par centimètre cube de la concen-

tration apparente de calcium, déterminée photométriquement sur une solution renfermant du phosphore à la concentration (P), déterminée sur une fraction aliquote. Les coordonnées $(Ca)_a$ et (P) définissent un point A sur la figure 1; il est situé entre deux courbes du graphique, représentées schématiquement figure 2. Soient B et C les intersections de la parallèle à l'axe OY en A avec les courbes; E et F l'intersection des courbes avec l'axe des ordonnées OY. A la concentration apparente $(Ca)_a$ correspond une concentration réelle pour Ca, soit $(Ca)_r$, égale à l'ordonnée OD, le point D étant défini par la relation

$$\frac{DF}{EF} = \frac{AC}{BC}$$

on déduit

$$(Ca)_r = OF + \frac{AC \times EF}{BC}$$

La précision du dosage est fonction de l'erreur expérimentale et de l'erreur graphique; elle a été étudiée expérimentalement sur un certain nombre d'échantillons synthétiques: l'erreur sur le dosage de Ca restait entre les limites $\pm 4\%$.

Cette technique serait essentiellement rapide, la photométrie intervenant directement sur la solution des cendres, si elle n'exigeait le dosage préalable du phosphore.

Nous avons étudié une seconde technique où intervient une séparation des ions phosphoriques de la solution végétale.

Dosage du calcium après séparation du phosphore. — Le principe est une séparation des anions sur résine échangeur d'ions, les cations passant dans l'éluant où ils seront dosés photométriquement à la flamme: on aboutit à une technique théoriquement plus rigoureuse puisqu'elle réalise du même coup la séparation de l'ensemble des anions: nitrique, sulfurique, silicique, phosphorique.

Le mode opératoire est le suivant: les cendres de 2 g de végétal sec sont reprises par la quantité minimum d'acide chlorhydrique, la majeure partie de la silice est séparée après insolubilisation; le résidu est redissous par 25 à 30 cm³ d'eau; cette solution est versée sur une colonne contenant 6 g d'une résine anionique à aminephénol qui retient les anions tandis que les cations sont élués par 100 cm³ d'eau distillée; l'éluat est amené à sec et repris par 50 cm³ d'acide chlorhydrique 0,015 N; les cations Na, K, Mg et Ca sont déterminés photométriquement sur cette solution. Un agencement convenable d'une série de colonnes échangeurs d'ions permet de mener une vingtaine de fractionnements en série, ce qui rend la technique applicable à l'analyse de routine.

La précision et la reproductibilité sont bonnes : les résultats trouvés sur solutions synthétiques ne diffèrent pas de $\pm 3 \%$.

- (¹) A. GOUY, *Ann. Chem. Phys.*, (5), 18, 1879, p. 5.
- (²) R. MAVRODINEANU et H. BOITEUX, *L'analyse spectrale quantitative par la flamme*, 1954, Masson, Paris.
- (³) M. PINTA, *Ann. Agro.*, 2, 1955, p. 189-202.
- (⁴) T. R. WILLIAMS et R. R. T. MORGAN, *Chem. Indust. G. B.*, 37, 1953, p. 970.
- (⁵) P. GUÉRIN DE MONTGAREULL, *Contribution à l'étude des interactions chimiques dans les flammes* (Thèse, Paris, 1954).

(Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,
t. 243, p. 179-181, séance du 9 juillet 1956.)

GAUTHIER-VILLARS,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
150532-56 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.