

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE DE FLAMME ET D'ARC DANS L'ANALYSE AGRONOMIQUE

PAR

M. PINTA

Institut d'enseignement et de Recherches Tropicales, Bondy

L'Institut d'Enseignement et de Recherches Tropicales, crée il y a quelques années dans le cadre de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, avait, entre autre but, l'étude des conditions de mise en valeur des vastes territoires de la France d'Outre-Mer, tant du point de vue pédologique qu'agronomique.

Le développement des techniques physico-chimiques et en particulier des méthodes spectrales d'analyse devait faciliter largement la réalisation de ce programme.

Nous nous proposons d'exposer le principe des méthodes que nous utilisons journallement, avec les quelques aménagements que nous y avons apportés ⁽¹⁾.

ANALYSE DES MACRO-ÉLÉMENTS DANS LES SOLS ET LES PLANTES

Une étude dans ce domaine, exigeait un contrôle *sensible, rapide et précis* des éléments. Lundegarth nous fournissait un moyen de travail en développant les applications de la spectrographie de flamme. Cette méthode est aujourd'hui couramment appliquée aux dosages des éléments *sodium, potassium, calcium, magnésium*; nous l'utilisons dans l'analyse totale, dans l'analyse les bases échangeables et solubles du sol et dans l'analyse des végétaux.

Sans vouloir discuter le problème de l'extraction et de la mise en solution de ces éléments, il convient cependant de souligner les facteurs indispensables à la validité du dosage.

La solution de ces éléments extraits du sol ou de la plante, est pulvérisée dans une flamme air-acétylène; les radiations sont sélectionnées et mesurées photoélectriquement. Dans le tableau suivant sont notées les radiations choisies et les types de filtres utilisés.

⁽¹⁾ M. PINTA. — Application de la spectrographie d'émission en agronomie. XVII^e Congrès du GAMS Paris 1954.

TABLEAU

Éléments	Émissions λ Å	Qualité de filtre	N° de filtre	Origine
Na	raies 5 892/96	interférentiel	22 B ₄	Vide, Optique et Mécanique
Ca	bande 6 220	interférentiel	38 A ₃	Vide, Optique et Mécanique
K	raies 7 665/99	Wratten	89 A	Kodak

Ces trois éléments sont mesurés avec des cellules à couche d'arrêt ; la sensibilité s'est avérée suffisante. Le dosage du magnésium requiert l'emploi d'un appareil à prisme pour sélectionner la bande $MgO \lambda 3 848 \text{ Å}$. On doit utiliser comme appareil de mesure un récepteur à photomultiplicateur d'électrons. Nous utilisons pour notre part le spectrographe HILGER « Medium » muni de son récepteur « *Photoelectric Scanning Unit* ». Si le fond spectral est relativement faible pour le sodium, le

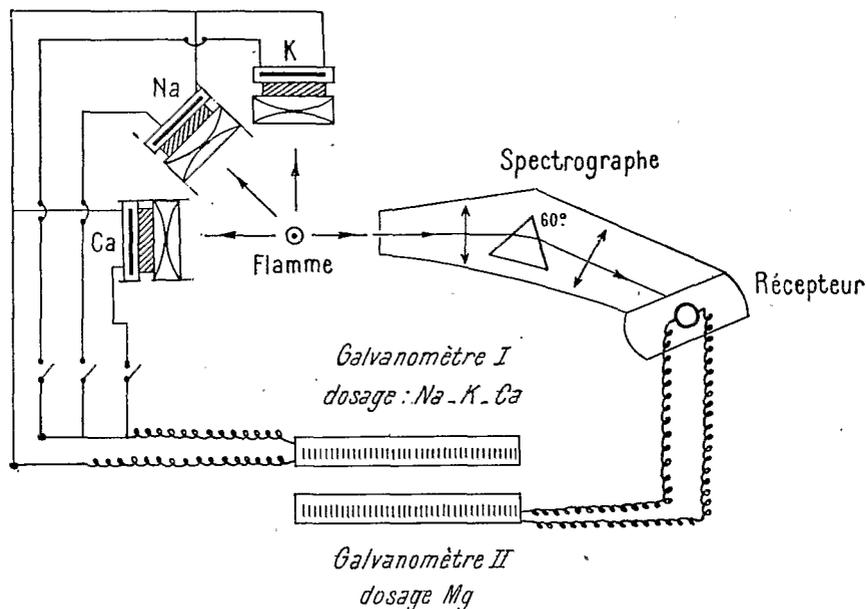


FIG. 1. — Appareillage de photométrie de flamme.

calcium et le potassium (région visible et proche infra-rouge du spectre) il est par contre important dans l'ultra-violet. On doit donc ajuster le zéro galvanométrique sur ce fond, avec une solution à blanc. Ce fond spectral est notablement atténué dans la flamme *oxygène-hydrogène* ; toutefois, la réalisation et le maniement délicat d'une telle source ne nous ont pas conduits à son emploi.

Le principe du montage est représenté sur la figure 1 : les éléments

Na, K, Ca sont mesurés successivement au galvanomètre I ; le magnésium est mesuré au galvanomètre II. Dans ces conditions les quatre éléments sont dosés en moins d'une minute. Les sensibilités sont les suivantes : Na, 0,5 γ /cc, — K, 0,2 γ /cc, — Ca, 1 γ /cc, — Mg, 1 γ /cc.

L'étalonnage est fait avec des solutions de composition standard, qui permettent le tracé des courbes.

ordonnées : déviations galvanométriques.

abscisses : concentrations des éléments dans le milieu étudié.

Ces courbes peuvent être assimilées à des droites pour les faibles concentrations.

Interactions des éléments entre eux

Nous entendons par là, la perturbation causée par un élément, en concentration notable sur le dosage des autres éléments. On doit déterminer expérimentalement ces interactions et les représenter graphiquement. Ainsi, la présence de quantités notables de calcium dans la flamme, produit un fond spectral qui se superpose au doublet jaune du sodium ; une perturbation en résulte sur le dosage du sodium. Les courbes de perturbations de Ca sur Na sont tracées sur la figure 2. Ces courbes qui

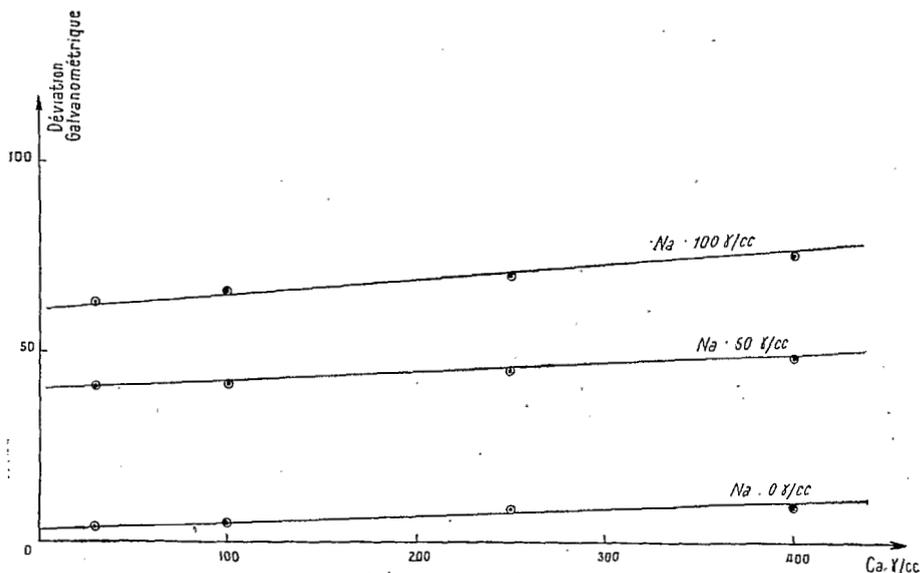


FIG. 2. — Courbes de perturbation du calcium sur le sodium.

correspondent à des concentrations de sodium de 0 — 50 et 100 γ /cc, sont suffisamment parallèles pour laisser admettre que l'interaction Ca sur Na est indépendante de la concentration en sodium. Il ressort de ces graphiques qu'une correction peut fréquemment s'imposer dans une analyse précise.

Perturbations dues aux anions

La nature de l'anion est essentielle et influe sur l'intensité des émissions dans la flamme : ainsi, une solution titrant par exemple 100 γ Ca/cc, présentera dans la flamme des émissions de Ca et CaO différentes selon la nature de l'anion présent ; les courbes de la figure 3 correspondent à des solutions de calcium sous forme de nitrate, chlorure, sulfate, acétate :

- en ordonnées : déviations galvanométriques ;
- en abscisses : concentrations des solutions de calcium en γ /cc.

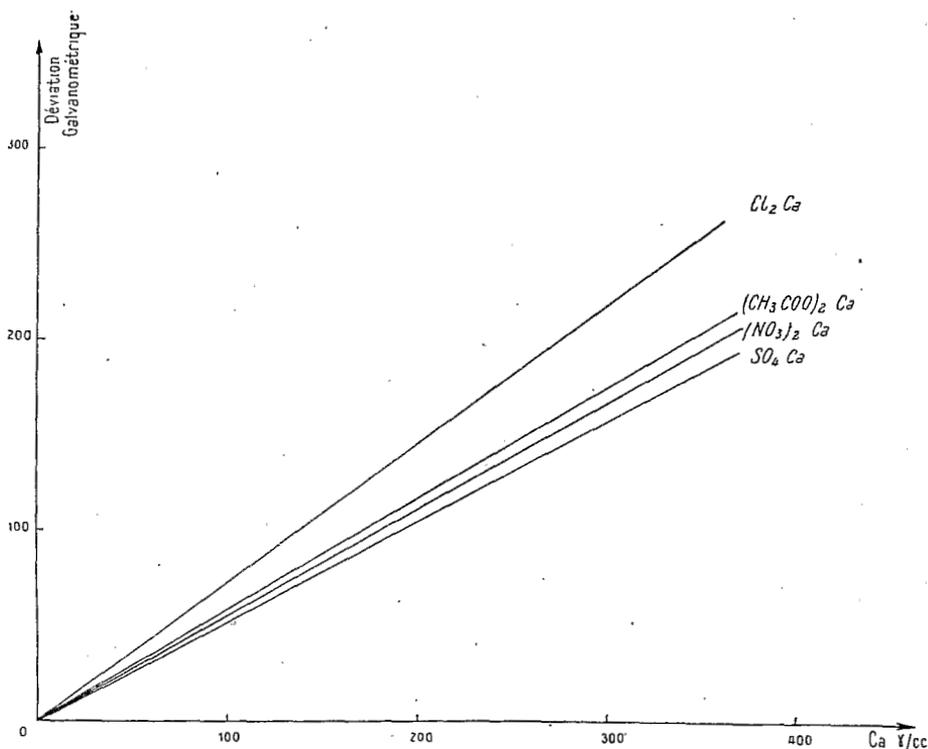


FIG. 3. — Influence de l'anion sur l'étalonnage du calcium.

Ces courbes traduisent clairement le rôle important de l'anion, et l'erreur qui en résulterait sur le dosage si des solutions nitriques par exemple, étaient photométrées par rapport à des étalons chlorhydriques. L'influence de l'anion sur des solutions de sodium, potassium, magnésium est également typique, quoique moins caractéristique (fig. 4).

Autres interactions

La complexité du milieu étudié peut amener en solution des éléments étrangers susceptibles de perturber les dosages. Les plus importantes de ces interactions sont celles de l'aluminium et du phosphore

sur le dosage du calcium principalement. Ces phénomènes, plusieurs fois signalés par divers auteurs, sont représentés par les courbes de la figure 5 :

— *ordonnées* : déviations galvanométriques correspondant à des solutions de calcium titrant $200 \gamma/\text{cc}$.

— *abscisses* : concentrations de l'aluminium et du phosphore dans les solutions.

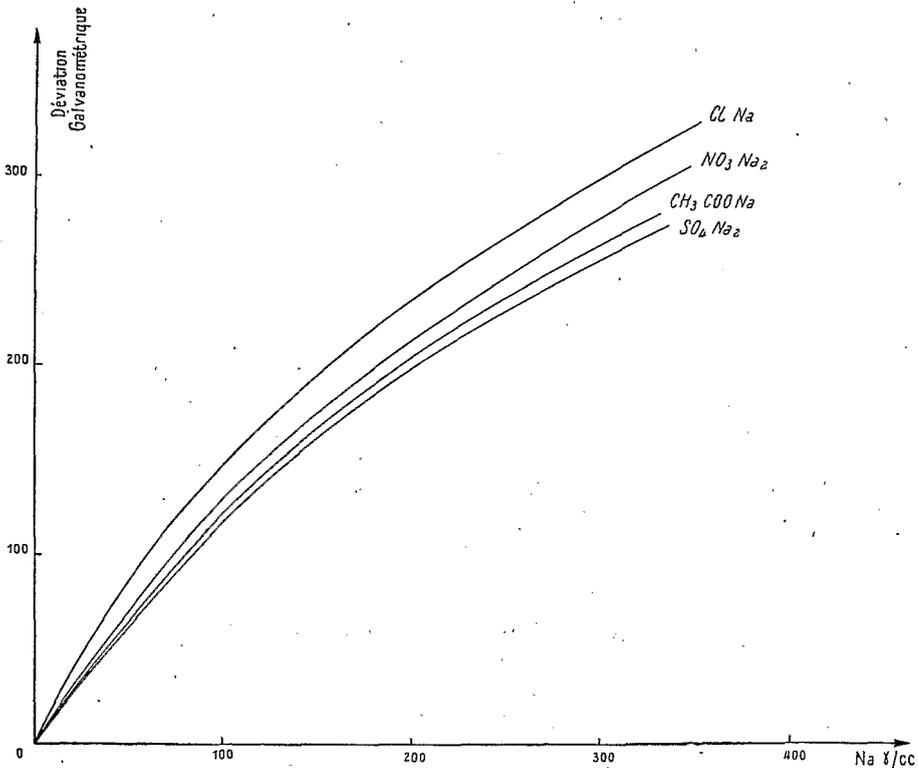


FIG. 4. — Influence de l'anion sur l'étalonnage du sodium.

Ces perturbations ont une valeur importante ; il est essentiel de procéder à une élimination chimique de ces éléments.

L'*extrait d'un sol* par l'acide nitrique, par exemple, contient une quantité d'*aluminium* faussant complètement le dosage du calcium ; l'élimination de l'*aluminium* est indispensable.

L'interaction de *Al* sur *Na* et *K* est beaucoup plus réduite et peut être, en général, considérée comme négligeable dans nos conditions expérimentales.

Dans l'analyse des *cendres de plantes*, le dosage du calcium est souvent gêné par la présence de *phosphore*. On doit, soit éliminer l'ion phosphorique ou en tenir compte, soit séparer le calcium (précipitation à

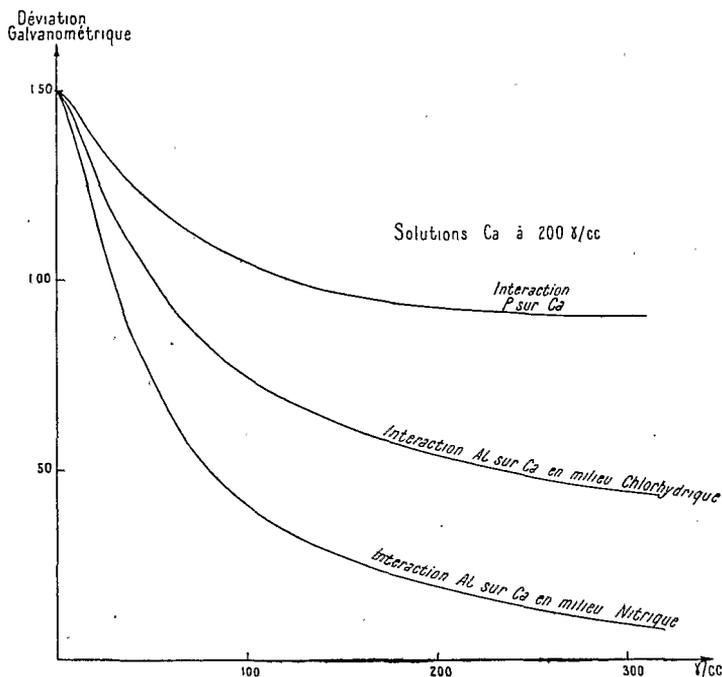


FIG. 5. — Interactions de l'aluminium et du phosphore sur le calcium.

l'oxalate et redissolution par l'acide chlorhydrique). L'interaction du phosphore est négligeable sur le sodium et le potassium (dans nos conditions expérimentales).

Dosage de l'aluminium dans les sols

Nous avons utilisé la perturbation de l'émission de flamme du *calcium* par l'*aluminium* en vue du dosage de ce dernier dans les *extraits de sols* : dans l'*extrait nitrique*, les hydroxydes sont précipités à l'ammoniaque ; le filtrat sert aux dosages de *Na*, *K*, *Ca*, *Mg* ; les hydroxydes sont calcinés et repris à l'acide nitrique. Une fraction aliquote est additionnée d'une solution de nitrate de calcium telle que la solution finale titre $500 \gamma\text{Ca/cc}$. Cette solution est photométrée comparativement à des étalons contenant $500 \gamma\text{Ca/cc}$ et des quantités croissantes d'aluminium (fig. 5). On doit tenir compte de la présence de fer dans la solution, cet élément intervenant, quoique faiblement dans la perturbation des émissions du calcium.

Dosage du fer dans les sols

Dans ce même extrait de sols, la solution des hydroxydes sert également au dosage du fer : l'émission *Fe* λ 3 856 Å est suffisamment sen-

sible dans la flamme pour être mesurée avec un récepteur à photomultiplicateur d'électrons.

ÉTUDE DES MICRO-ÉLÉMENTS DANS LES SOLS ET LES PLANTES

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'importance des éléments intervenant à l'état de traces de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-8} dans le sol, certains sont utilisés par la plante où leur rôle est en général catalytique, parfois toxique. Les méthodes spectrographiques, de plus en plus utilisées, sont d'un précieux secours dans l'étude analytique de ces oligo-éléments ; elles ont dans bien des cas permis l'explication de faits jusqu'alors méconnus.

Parmi ces éléments, le problème agronomique vise, en premier lieu ceux utilisables par la plante ; l'extraction, qui doit être aussi quantitative que possible, ne peut difficilement être absolue ; les auteurs ont proposé diverses techniques d'extraction parmi lesquelles nous avons retenu l'agitation modérée à l'acide acétique à 2,5 p. 100. C'est sur cet extrait que nous envisageons le dosage des oligo-éléments.

Principe

L'extrait est étudié par spectrographie d'arc, soit directement soit après concentration chimique. La substance, à laquelle est incorporé un élément étalon interne, est placée dans un petit tube de carbone servant de cathode dans l'arc. La région cathodique est spectrographiée avec interposition d'un secteur à échelons dans le faisceau lumineux

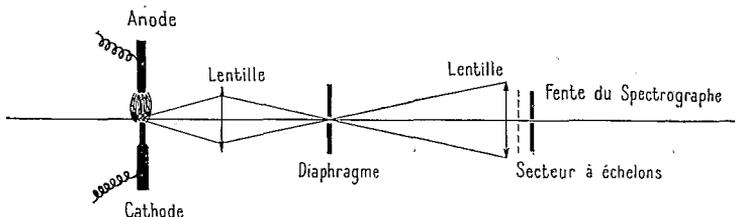


FIG. 6. — Montage optique de la projection de l'arc sur le spectrographe.

(fig. 6). Le dosage est basé sur la comparaison de la courbe de noircissement d'une raie de l'élément inconnu avec celle d'une raie de l'étalon, selon la technique décrite par MITCHELL. Tracées en densités *Seidel*, ces courbes sont des droites comme le montre la figure 7,

— en abscisses : l'exposition, c'est-à-dire le N° de chaque échelon où est fait la mesure.

— en ordonnées : la densité *Seidel* correspondante : $\text{Log}(i_0/i - 1)$. La distance AC, mesurée à la densité *Seidel* 0,18. (densité optique 0,4)

est fonction de la concentration relative de l'élément dosé, molybdène par exemple, par rapport à l'étalon fer. Cette fonction est tracée expérimentalement à l'aide de substances étalons convenables.

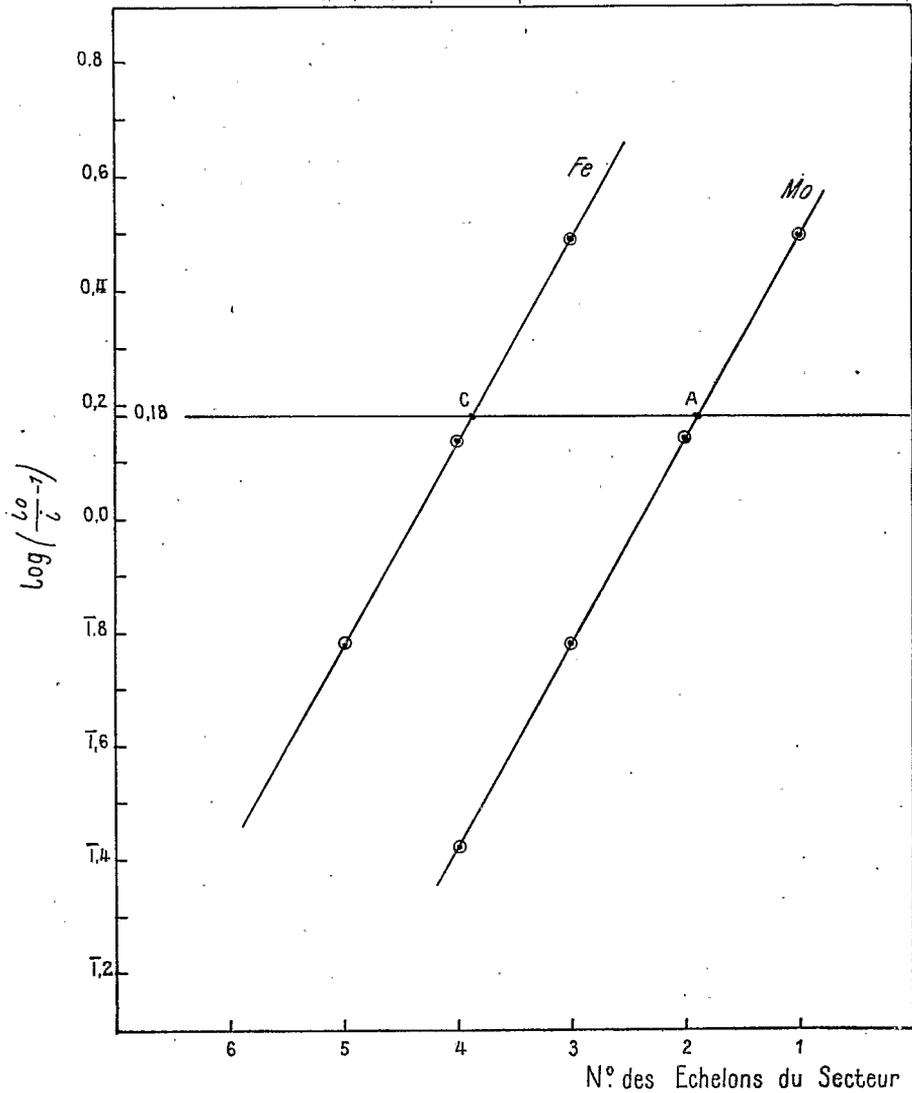


FIG. 7. — Courbes de noircissement des raies de l'élément analysé et de l'étalon.

Il est souvent nécessaire de tenir compte de la valeur du fond spectral se superposant à la raie mesurée. Le principe de la méthode est donné par MITCHELL : on détermine le logarithme du rapport des intensités relatives des raies de l'élément dosé et de l'étalon : $\log I_{Mo}/I_{Fe}$. Les comparaisons de noircissements sur la plaque sont encore faites à la densité optique de 0,4, soit à la densité Seidel de 0,18. Dans ces

conditions, les intensités relatives sont proportionnelles à l'inverse des ouvertures du secteur produisant le même noircissement.

Soit $I_{j_{Mo}}$ et $I_{j_{Fe}}$ les intensités relatives des fonds spectraux correspondant aux deux raies mesurées.

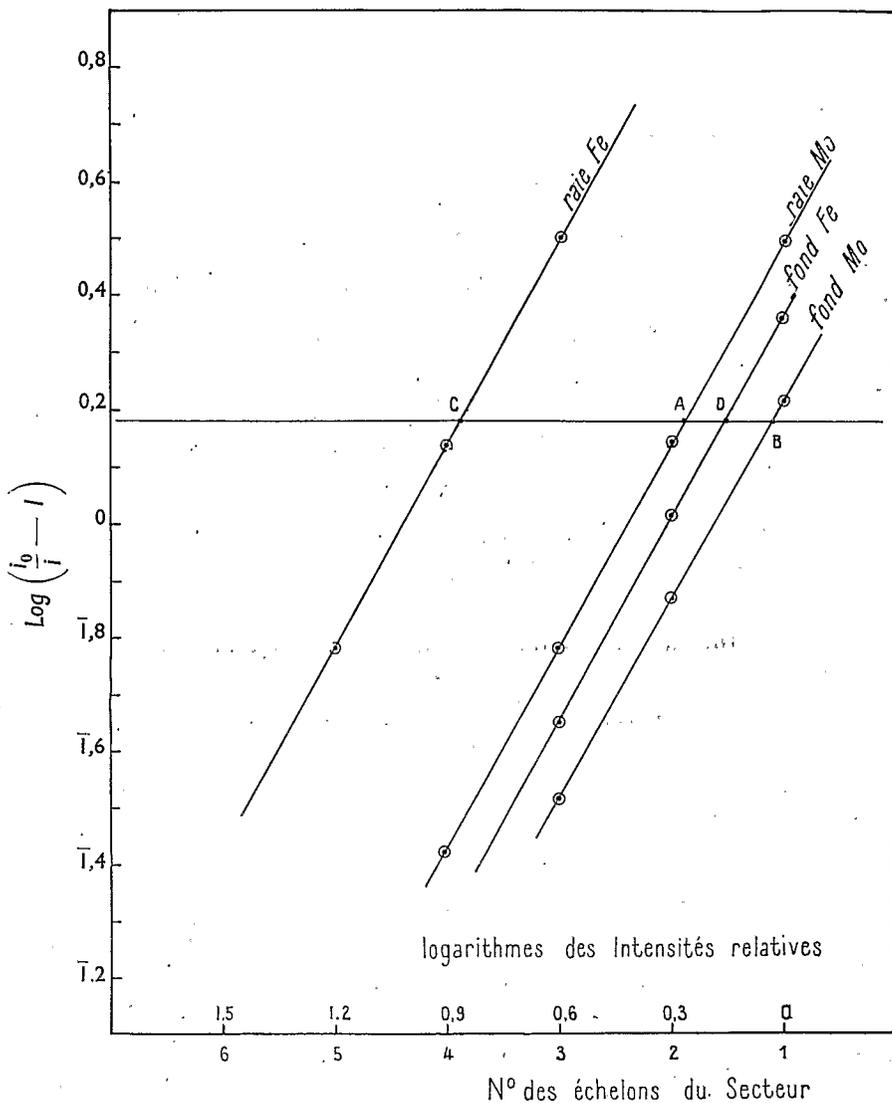


FIG. 8. — Courbes de noircissement des raies et des fonds spectraux correspondants.

Sur les graphiques de la figure 8, sont notés en densité *Seidel* les noircissements des raies et des fonds spectraux, en fonction du logarithme des intensités relatives.

On a sur le graphique :

$$\log (I_{Mo} + I_{j_{Mo}}) - \log I_{j_{Mo}} = AB = \delta_1.$$

On peut encore écrire pour la simplification des calculs et du raisonnement qui suivent :

$$\log I_{\text{Mo}} = \log (I_{\text{Mo}} + I_{f\text{Mo}}) - \gamma_1.$$

A chaque valeur de δ correspond une valeur de γ . Il résulte de ces deux relations :

$$\log I_{\text{Mo}} = \delta_1 - \gamma_1 + \log I_{f\text{Mo}}.$$

De même pour la raie et le fond spectral de l'élément étalon Fe :

$$\log I_{\text{Fe}} = \delta_2 - \gamma_2 + \log I_{f\text{Fe}}.$$

On déduit enfin la valeur du rapport des intensités relatives :

$$\log (I_{\text{Mo}}/I_{\text{Fe}}) = (\delta_1 - \gamma_1) - (\delta_2 - \gamma_2) + (\log I_{f\text{Mo}} - \log I_{f\text{Fe}})$$

les valeurs $\delta_1 - \gamma_1$ et $\delta_2 - \gamma_2$ sont obtenues à l'aide de tables, directement en fonction de δ , et $(\log I_{f\text{Mo}} - \log I_{f\text{Fe}})$ est mesuré sur le graphique : valeur BD (valeur pouvant fréquemment être nulle).

Les courbes d'étalonnage :

$$\log (I_{\text{Mo}}/I_{\text{Fe}}) = f(\log \text{concentration Mo})$$

sont déterminées expérimentalement à partir de quelques séries de mélanges standards, titrant des concentrations croissantes de fer.

Dosage des éléments dans les extraits de sol

Dosage du cuivre et du manganèse

L'extrait acétique est amené à sec, la matière organique, détruite par l'eau oxygénée ; le résidu est ensuite mélangé à une base de sulfate de potassium et de poudre de charbon contenant les éléments argent et chrome en quantité déterminée pour servir d'étalons internes.

Les conditions spectrographiques sont les suivantes :

- nature des électrodes : *carbone* ;
- courant électrique : *courant continu* de 9 ampères ;
- spectrographe : HILGER « *Medium* » ;
- plaque photographique : KODAK B20.

Les radiations utilisées sont respectivement :

Éléments		Étalons internes	
Mn	4034,49 Å	Cr	4254,35 Å
Cu	3273,96 Å	Ag	3280,68 Å

Les concentrations dosables sont :

- Mn : 0,30 à 1000 ppm
- Cu : 0,10 à 300 ppm.

Dosage des éléments :
nickel, cobalt, molybdène, zinc, titane...

Dans l'extrait de sol repris à l'acide chlorhydrique, ces éléments sont précipités quantitativement à l'oxyquinoléine, la thionalide, l'acide tannique ; une quantité convenable d'oxyde ferrique est ajoutée pour servir d'étalon interne ; la totalité du fer présent dans la substance est titrée colorimétriquement. Le précipité des micro-éléments est placé dans le cratère d'une cathode en carbone ; le spectre est photographié dans les mêmes conditions que précédemment.

Les radiations utilisées sont :

Éléments		Étalons	
Ni	3134,1 Å	Fe	3196,93 Å
Co	2424,9	Fe	2462,64
Mo	3170,3	Fe	3196,93
Zn	3345,97	Fe	3305,97
Ti	3354,6	Fe	3305,97

Les concentrations dosables pour ces éléments, sont les suivantes, toujours exprimées en ppm de terre :

- Ni : 0,02 à 20 ppm
- Co : 0,02 à 20
- Mo : 0,05 à 50
- Zn : 0,5 à 100
- Ti : 0,20 à 20.

Dosage des micro-éléments dans les plantes

La substance végétale est séchée à l'étuve, et calcinée dans un moufle en quartz à 450°.

Le dosage des éléments cuivre, manganèse, fer, et aluminium est effectué directement sur les cendres qui sont mélangées à une base de sulfate de potassium et de poudre de carbone contenant les éléments argent et chrome qui serviront d'étalons internes. Les radiations servant au dosage sont :

Éléments		Étalons	
Fe	3305,97 Å	Ag	3280,68 Å
Al	2660,4	Ag	3280,68

Pour les autres éléments : Ni, Co, Mo, Zn, Ti, leur faible concentration dans le végétal impose une séparation chimique comme pour les sols ; ce traitement chimique est fait sur la solution des cendres après élimination de la silice ; il utilise les mêmes réactifs que pour les extraits de sols ; le dosage spectrographique suit un processus analogue.

Autres déterminations d'oligo-éléments :
dosage du lithium, rubidium, césium, strontium, barium
dans les sols et les plantes

Nous avons recours à la *spectrographie de flamme* (technique LUNDEGARDH) pour l'étude analytique de ces éléments alcalins et alcalino-terreux, trouvés en traces dans les sols et les végétaux.

L'extraction procède comme suit :

Sol. — 10 g sont extraits par l'acide acétique, la solution est évaporée à sec, reprise par l'acide chlorhydrique, filtrée pour éliminer la silice et finalement jaugée à 10 cc.

Plante. — 10 g de plante séchée sont calcinés à 450° ; les cendres sont reprises par l'acide chlorhydrique et filtrées pour éliminer la silice la solution est jaugée à 10 cc.

Le spectre de flamme est photographié avec un spectrographe à prisme de flint : Spectrographe HUET. Quelques étalons sont spectrographiés sur la même plaque.

Le tableau suivant indique les émissions utilisées et le domaine des concentrations dosables dans les sols et les plantes.

Éléments	Émissions Å	Concentrations en ppm
Li.....	raie 6 708	0,1 à 20
Rb.....	raies 7 800 7 947	0,5 à 100
Cs.....	raie 8 521,1	0,1 à 20
Sr.....	raie 4 607	0,1 à 20
	bande 6 100	0,1 à 20
Ba.....	bande 8 275	2 à 100

Quelques résultats

Un certain nombre de sols tropicaux d'origines diverses : Soudan, Sénégal, Gabon, Niger, Tchad, Cameroun... ont été analysés de façon complète en oligo-éléments ; le tableau suivant indique le domaine des concentrations de quelques éléments trouvées dans ces sols. Ces résultats d'une manière générale, se situent dans la région de sensibilité de nos méthodes spectrales d'analyse.

Oligo-éléments	Concentrations trouvées
Titane.....	2 à 60 ppm
Zinc.....	0 à 16
Molybdène.....	0 à 0,2
Nickel.....	0,2 à 5
Cobalt.....	0,04 à 5
Manganèse.....	0 à 200
Cuivre.....	0 à 3

Conclusion

Ces techniques sont aujourd'hui d'application courante au laboratoire : les macro-éléments, sodium, potassium, calcium, magnésium ont été analysés dans quelques 15 000 échantillons de sols en provenance de tous territoires de la France d'Outre-Mer. C'est à cette multitude de résultats que l'on doit, pour une part, l'amélioration de bien des cultures, ainsi que la mise en valeur de régions jusque-là incultes.

Nous citerons quelques résultats aujourd'hui acquis, qui illustrent l'intérêt de ces méthodes analytiques :

L'étude des sols de la vallée de l'Ouémé au Dahomey a montré la présence d'importantes quantités de *magnésium* et *sodium échangeables* ; le résultat pratique a été la limitation de la culture du palmier à huile et l'aménagement de la culture du riz et du maïs.

En Côte d'Ivoire, la culture bananière a pu être largement développée dans la vallée du Bandama grâce à la richesse en *potassium* et *magnésium*, mise en évidence dans les alluvions. Dans la même région on a trouvé des sols dont la forte teneur en *bases* devait se prêter au développement intensif de la culture cacaoyère. Il a encore été constaté un appauvrissement chimique des sols soumis à la culture semi-mécanisée de l'arachide en Casamance au Sénégal. Dans certaines régions du Moyen Congo la production de palmiers à huile et d'arachides est maintenant activement poussée grâce à la richesse de l'argile en *bases*.

Notons enfin l'aménagement récent de la vallée du Logone au Tchad : les qualités physiques et chimiques du sol ont favorisé l'installation du coton et surtout du riz.

Quant au problème des oligo-éléments, plus récemment étudié à l'Institut, il a déjà été possible de mettre en évidence certaines carences en molybdène, cuivre, zinc, préjudiciables aux récoltes. Le développement actuel de la spectranalyse permettra de dégager une répartition des oligo-éléments dans les sols et les plantes de nos vastes territoires d'Outre-Mer où les cas de déficience et de toxicité minérales pourront, à coup sûr, être détectés.

Laboratoire de Spectrographie
I. D. E. R. T., Bondy.

BIBLIOGRAPHIE

- LUNDEGARDH (H.). — Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Iena : Gustav Fisher (1934).
MITCHELL (R. L.) et SCOTT (R. O.). — Concentration methods in spectrographic analysis. *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, p. 330 à 336 (1947).

- MITCHELL (R. L.). — The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. *Commonwealth Bureau of Soil Science* (1948).
- FARMER (V. C.). — The spectrographic analysis of plantash in the carbon arc. *Spectrochimica Acta*, 4, p. 224 à 228 (1950).
- PINTA (M.). — Contribution à l'étude des spectres de flamme. Applications analytiques. Thèse. Paris (1953).
- MAVRODINEANU (R.) et BOITEUX (H.). — L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Masson Paris (1954).
-

Imprimerie BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France. — 5-5-1955.

Dépôt légal : 2^e trimestre 1955

N^o d'impression : 712

**APPLICATIONS
DE LA SPECTROGRAPHIE
DE FLAMME ET D'ARC
DANS L'ANALYSE AGRONOMIQUE**

PAR

M. PINTA

(Extrait des ANNALES AGRONOMIQUES, livraison du N° 2 de 1955.)

Pages 189 à 202



INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

7, rue Kepler — Paris