Laboratoire de Spectrographie, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, Bondy, France

Application de la spectrophotométrie de flamme à l'analyse du milieu végétal

 \mathbf{Par}

Maurice Pinta et Colette Boye

Avec 19 figures

(Reçu le 2 juin 1956)

Introduction

Si le principe de l'analyse minérale par spectrophotométrie de flamme est maintenant largement connu^{1, 2}, l'application pratique se heurte souvent à des obstacles entachant les dosages, d'erreurs parfois importantes; l'analyse d'un élément, effectuée par mesure de l'intensité d'une radiation spectrale, exige, en effet un certain nombre de précautions tenant compte de la complexité du milieu étudié. L'analyse simultanée des cations, Na, K, Ca, Mg, dans un extrait végétal, s'opère dans un milieu complexe comprenant d'autres éléments, ions ou substances: SiO_2 , Fe, P_2O_5 , Cl, NO_3 , SO_4 , Al, susceptibles d'amener des interactions, en particulier dans la source d'émission. Ces interférences ont été déjà signalées dans les ouvrages traitant de cette technique d'analyse³⁻⁶. Il faut encore noter les perturbations provenant des éléments dosés, la présence d'un élément, en forte concentration, peut gêner les dosages par suite d'une sélection insuffisante des radiations.

Toutes ces causes d'erreurs ont été envisagées en vue de l'élaboration d'une technique d'analyse d'un extrait végétal; plusieurs possibilités peuvent s'offrir dans l'élimination de l'erreur due à de telles interactions: étalonnage avec des solutions contenant les ions gênants, élimination de ces ions de la solution étudiée, enfin correction graphique du résultat en fonction de la teneur des éléments interférents. Ces trois principes ne sont pas partout applicables; ils seront utilisés dans des cas précis.

Dans un problème particulier, on conçoit qu'il est indispensable de connaître la composition moyenne du type d'échantillon à analyser.

M. Pinta et Colette Bove: Spectrophotométrie de flamme 1789

De plus, la teneur des éléments varie dans d'assez larges limites; on est amené à établir un certain nombre de solutions standard de composition différente, qui couvrent l'étendue de ces variations. On restreint, ainsi, l'étude des interactions et l'influence du milieu des cendres végétales. C'est ce que nous avons fait dans le cas de l'analyse des échantillons que nous prenons comme exemple: les feuilles d'ananas. Dans une étude préliminaire, nous avons déterminé approximativement les teneurs limites en P, Na, Ca, K, Mg, Al; elles sont exprimées en mg par gramme de feuilles sèches et sont notées dans le tableau I.

Р	к	Mg	Na	Ca	Al
1 . à 5,6	10 à 42,5	0,125 à 1,75	0 à 0,125	1,25 à 5,75	0,25 à 0,50

Tableau I

On peut encore donner un ordre de grandeur de la concentration de ces éléments dans les solutions d'analyse (2 g de feuilles dans 50 ml):

le phosphore varie de 40 à $225 \,\mu \text{g/ml}$,

le potassium varie de 400 à 1700 μ g/ml,

le sodium varie de 0 à $5 \,\mu \text{g/ml}$,

l'aluminium varie de 10 à 20 μ g/ml,

le calcium varie de 50 à 230 μ g/ml,

le magnésium varie de 5 à 70 μ g/ml.

Ces chiffres ont fixé les concentrations limites des solutions étalons.

Dans la mise au point d'une méthode générale applicable à l'analyse végétale, nous devons envisager une étude systématique des interactions':

interactions des éléments entre eux,

interactions des ions étrangers,

interactions des anions,

parmi celles-ci certaines seront sensiblement négligeables; nous les signalons, cependant, puisqu'elles peuvent se présenter dans des cas spéciaux. Il résultera de cette étude, une méthode d'analyse des cations Na, K, Ca, Mg, dans le milieu végétal.

Les propriétés de la méthode seront classiquement: la sensibilité et la précision auxquelles on ajoutera la rapidité, car l'application vise surtout l'analyse en série.

L'appareillage a été décrit récemment⁷; nous en rappelons brièvement le principe: la source est une flamme *air-acétylène* autour de laquelle sont disposés les dispositifs de sélection spectrale et de mesure photoélectrique; le *sodium* est dosé à l'aide des raies $\lambda 5\hat{8}96/9$ Å séparées par

[Mikrochim. Acta

filtre interférentiel et mesurées par cellule photovoltaïque au sélénium type «normal»; le *calcium* est mesuré sur la bande de CaO λ 6220 Å séparée par filtre interférentiel et mesurée avec une cellule de même type que le sodium; le *potassium* est mesuré sur ses raies λ 7665/99 Å séparées par écran «Wratten» No. 89 A et mesurées par cellule photovoltaïque au sélénium type «infra rouge»; enfin, le *magnésium* est dosé sur la bande MgO λ 3810 Å séparée par spectrographe à prisme de quartz et mesurée par un récepteur à photomultiplicateur d'électrons.

Les solutions synthétiques et les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de *carbonates* purs pour analyse, redissous par la quantité minimum d'acide chlorhydrique.

I. Etude générale des interactions

A. Interactions des cations Na, K, Ca, Mg, entre eux

Les causes d'erreur que nous proposons d'étudier sont les suivantes: sélection insuffisante des émissions spectrales par les filtres ou le prisme, fond spectral provenant d'un élément, interactions dans la source ellemême.

1° Influence du potassium sur les mesures de sodium, calcium et magnésium

La quantité de potassium dans les végétaux est fréquemment dominante à côté des teneurs en calcium, sodium et magnésium. L'interaction provenant du potassium est étudiée à partir de solutions synthétiques de compositions suivantes:

lère série: $K = 100, 200, 400, 800, 1000 \mu g/ml et dans chaque solution, Na, Ca, Mg = 0;$

2ème série: K = 0, 100, 200, 400, 800, 1000 μ g/ml et dans chaque solution, Na = 5, Mg = 50 et Ca = 100 μ g/ml;

les graphiques d'interactions sont représentés par les courbes des figures 1, 2, 3:

ordonnées, mesures galvanométriques de Ca, Mg, Na. abscisses, concentration en potassium.

L'examen de ces graphiques montre que l'erreur absolue, positive est plus importante sur le calcium et le magnésium que sur le sodium; par contre, l'erreur relative dont est entaché le dosage de sodium peut être considérable du fait de la faible teneur en sodium des plantes, comme c'est généralement le cas: pour une solution contenant $K = 800 \,\mu\text{g/ml}$ et Na = $5 \,\mu\text{g/ml}$ l'erreur sur Na serait de 100%. On observe que l'influence de K sur Ca et Mg est pratiquement indépendante des concentrations en Ca et Mg, du moins pour ces ordres de grandeurs.

Il est donc indispensable de tenir compte de ces erreurs; on y remédie en ajoutant à chaque solution devant servir d'étalonnage aux dosages de Na, Ca et Mg, une quantité moyenne de potassium, soit $800 \,\mu \text{g K/ml}$,



dans le cas de l'analyse des feuilles d'ananas que nous prenons comme exemple. Ce procédé présente l'avantage de mettre en jeu des étalons ressemblant au mieux aux solutions étudiées; un graphique d'interaction,

donné Fig. 4 indique la correction galvanométrique, positive ou négative à apporter aux mesures de calcium; on opérerait de la même façon pour corriger les dosages de sodium et magnésium.



Fig. 4. Correction de dosage de Ca en fonction de K

2° Influence du calcium sur les mesures de sodium, potassium et magnésium

Cette influence a été étudiée avec des solutions titrant de 0 à 200 μ g Ca/ml; dans une première série, K, Mg, Na = 0; dans une seconde série, K = 1000 μ g/ml, Mg = 100 μ g/ml, Na = 20 μ g/ml. On constate que l'interaction est négligeable sur K et Mg, et très faible sur le sodium; on peut être amené à en tenir compte pour des concentrations de calcium dépassant 200 μ g/ml dans la solution analysée. L'interaction est in-dépendante des concentrations en K, Mg, Na.

3° Influence du magnésium sur les dosages de sodium, potassium et calcium

Les solutions d'étude titrent en Mg de 0 à 200 μ g/ml; K, Ca, Na = 0 dans une première série, et, K = 1000 μ g/ml, Ca = 150 μ g/ml Na = = 20 μ g/ml dans une seconde série. Dans ces ordres de concentrations, l'influence du magnésium est pratiquement négligeable sur le dosage des autres éléments; il existe cependant une légère interaction pour des concentrations de magnésium supérieures à 500 μ g/ml; de toutes façons, il sera plus exact d'incorporer aux solutions étalons, une dose moyenne de magnésium.

4°Influence du sodium sur les dosages de potassium, calcium, magnésium

Dans les végétaux, que nous avons eus à étudier, les faibles concentrations de sodium ont toujours été sans influence sur les autres dosages. Pour des concentrations de sodium supérieures à 100 μ g/ml, il apparaît une faible interaction sur le dosage du calcium. On en tiendra compte éventuellement. En résumé, seul le potassium perturbe d'une erreur positive les déterminations de calcium, magnésium et sodium; c'est pratiquement, la seule cause d'erreur dont il faudra tenir compte; tous ces résultats ne valent que pour les concentrations signalées et pour *l'appareil* mis en œuvre.

B. Influence des éléments étrangers

Nous envisageons dans cette partie du travail l'influence des éléments ou composés susceptibles de se trouver dans la solution des cendres végétales; ce sont surtout les cations Fe, Al, Mn, ou leurs composés. Ces éléments, en général en faible quantité, peuvent être cause d'erreur sur certains dosages et en particulier sur le dosage de calcium.

1° Influence de l'aluminium

L'affaiblissement très sensible des émissions spectrales du calcium par l'aluminium est un fait connu⁸. L'étude des végétaux exige d'en tenir compte puisqu'on est en présence de quantités non négligeables



d'aluminium. Nous avons examiné cette interaction en vue de l'analyse minérale des feuilles d'ananas. Sur une série de ces échantillons (provenant de Guinée Française), l'aluminium variait de 10 à $20 \,\mu g/\text{ml}$ dans les solutions photométrées. Dans ces conditions le taux de perturbation des dosage des potassium, magnésium et sodium est pratiquement nul; seul le *calcium* est influencé par la présence d'aluminium. L'interaction a été étudiée sur des solutions complexes analogues aux solutions de cendres d'ananas. Les courbes de la figure 5 montrent l'action de l'aluminium sur deux séries de solutions contenant toutes $800 \,\mu g \,\text{K/ml}$, $40 \,\mu g \,\text{Mg/ml}$,

Mikrochim. Acta 1956/12

100 μ g P/ml et respectivement 100 et 200 μ g de Ca par ml. Dans chaque série, l'aluminium est variable de 10 à 20 μ g/ml; l'erreur absolue qui en résulte sur le dosage de Ca varie de 4 à 8 μ g Ca/ml. Si l'on détermine la concentration de calcium par rapport à des étalons contenant une valeur moyenne de 15 μ g Al/ml, on aura pratiquement éliminé l'erreur due à l'aluminium; en effet, pour une concentration de calcium de 100 μ g/ml l'erreur relative maximum sera de $\pm 2\%$.

2° Influence du fer

Cet élément peut varier dans les végétaux entre 100 et 2000 p. p. m., selon les espèces; si les solutions destinées à l'analyse végétale sont préparées à raison de 4 g de produit sec dans 100 ml de solution, l'extrait



Fig. 6. Influence de Fe sur Mg

peut titrer en fer jusqu'à $80 \mu g$ Fe/ml. L'action du fer est étudiée à partir de solutions titrant: Na = $20 \mu g/ml$, K = $800 \mu g/ml$, Mg = $40 \mu g$ par ml, Ca = $100 \mu g/ml$; la concentration en fer est variable de 0 à $100 \mu g$ par ml. On ne trouve pratiquement pas de perturbation sur Na, K et Ca; seul le *magnésium* subit une interférence due à la présence de raies du fer dans la région située vers λ 3700 Å; le magnésium présente des bandes spectrales dues à MgO dont les plus intenses sont à λ 3710 Å et λ 3840 Å environ; la moins perturbée est la seconde; la courbe de perturbation de cette bande par la présence de fer est représentée sur la figure 6: dans une solution contenant $40 \mu g$ Mg/ml et $100 \mu g$ Fe/ml le dosage du magnésium subira une erreur par excès de 16%; il est donc indispensable d'en tenir compte et pour des concentrations de fer supérieures à $20\mu g/ml$ il convient de l'éliminer.

3° Influence du manganèse

Cet élément est très variable suivant les cultures et les sols, nous avons rencontré des végétaux contenant jusqu'à 5000 p. p. m. de manganèse; la solution végétale destinée à l'analyse par photométrie de

flamme peut ainsi titrer jusqu'à 200 μ g de Mn par ml; l'influence du manganèse sur les dosages de Na, K, Ca, Mg est étudiée sur solutions renfermant: Ca, 100 μ g/ml, K, 400 μ g/ml et Mg, 40 μ g/ml, le manganèse étant variable de 0 à 400 μ g/ml. Les graphiques d'interaction sont établis



en concentrations apparentes de Ca, K, Mg en fonction de la concentration de Mn; nous entendons par concentrations apparentes, les concentrations déterminées par rapport à des solutions étalons ne contenant que les cations K, Ca, Mg, compte tenu des interactions des cations entre eux; les figures 7, 8, 9 montrent l'influence de Mn sur les dosages de Ca, K, Mg.

114*

L'interaction peut être négligée si le manganèse ne dépasse pas 50 μ g/ml dans des solutions contenant Ca, K, Mg à des concentrations de l'ordre de celles données.

Cette interaction résulte des nombreuses bandes spectrales que présente le manganèse dans la flamme; la sélection par filtre est insuffisante pour doser dans ce cas les cations Na, K, Ca; on aurait de meilleurs résultats en employant la dispersion par prisme.

C. Interactions des anions

Dans la reprise des cendres végétales par l'acide chlorhydrique et après séparation de la silice, la solution des cations contient, comme anions, principalement l'ion Cl-, en léger excès. Les solutions d'étalonnage doivent comporter ce même anion; nous donnons plus loin la préparation de ces solutions. Nous avons montré, dans un travail précédent la différence des étalonnages obtenus avec des chlorures, des nitrates, ou des sulfates. Dans le cas présent il faut envisager la présence, en plus ou moins grande quantité, d'ions NO3-, SO42-, PO43- dans les solutions photométrées; ces anions ne sont, en effet, pas éliminés dans la reprise à l'acide chlorhydrique. Les interactions dues à NO3⁻ et SO4²⁻ sont étudiées sur des solutions de chlorures additionnées de quantités croissantes d'ions NO₃⁻ et SO₄²⁻. Dans des solutions titrant $K = 400 \,\mu g/ml$, Ca = $100 \,\mu g/ml$, $Mg = 40 \,\mu g/ml$, $Na = 20 \,\mu g/ml$, les anions nitrique et sulfurique sont sans influence sur les dosages lorsque les concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} ne dépassent pas $400 \,\mu \text{g/ml}$. Pour de plus fortes teneurs en sulfate on doit craindre une interaction sur le calcium; elle sera d'ailleurs facilement compensée avec l'introduction dans les solutions étalons d'une quantité convenable d'ions sulfuriques.

L'influence de *l'ion phosphorique* de loin la plus importante, dans l'analyse végétale par spectrophotométrie de flamme est étudiée dans le paragraphe suivant.

D. Interactions du phosphore

1° Interaction sur le calcium

Le rôle important du *phosphore* sur le dosage du calcium dans les cendres végétales a été souvent signalé. Cette interférence typique se traduit par une dépression de l'intensité des radiations spectrales de Ca et CaO dans la flamme; cette dépression est fonction de la concentration en phosphore³⁻⁶. Le graphique de la figure 10 montre la variation de l'intensité de l'émission de CaO à λ 6220 Å, à partir de solutions de chlorure de calcium titrant en Ca 200 μ g/ml et contenant des teneurs croissantes en phosphore; on remarque que la courbe tend vers un palier au delà d'une certaine concentration en phosphore. Une interaction analogue est observée sur la raie de Ca à 4226 Å. Il est donc essentiel de tenir compte de la présence de phosphore dans le dosage du calcium.





Nous envisageons dans la suite le comportement des émissions de Ca et CaO dans la flamme alimentée avec une solution végétale. L'interférence *phosphore-calcium* est étudiée dans un milieu contenant du magnésium et du potassium en concentrations variables (nous négligerons le sodium, cet élément étant en général en quantité trop faible pour



Fig. 11. Influence de K sur l'interaction P/Ca

modifier l'interaction). Les graphiques, traduisant l'interaction expriment la concentration apparente de calcium en fonction du phosphore présent: la *concentration apparente* de calcium est celle déterminée à partir d'un étalonnage exempt de phosphore.

L'influence de Mg et de K sera étudiée successivement sur l'interaction phosphore-calcium, dans un domaine de concentrations analogues à celles des solutions de feuilles d'ananas. L'analyse de solutions à teneur fixe en calcium et potassium (Ca = $100 \,\mu$ g/ml et K = $800 \,\mu$ g/ml) et à teneur variable en phosphore d'une part, et en magnésium d'autre part (Mg variable de 20 à $150 \,\mu$ g/ml), montre que le magnésium n'intervient pas, à ces concentrations, dans la perturbation des émissions du calcium par le phosphore.

L'action du potassium est étudiée de la même façon, à partir de solutions à teneurs fixes en calcium et magnésium, et à teneurs variables



Fig. 12. Courbes de concentrations apparentes de Ca en fonction de P

en phosphore et potassium (K: variable de 0 à 1500 μ g/ml); on en déduit des courbes d'interaction P/Ca pour ces trois teneurs en potassium (fig.11). On voit que la présence de potassium modifie la détermination du calcium en présence du phosphore; la valeur du calcium apparent augmente avec la teneur en potassium; on retrouve le résultat déjà obtenu en l'absence de phosphore (fig. 4).

En résumé, le magnésium, jusqu'à $200 \,\mu$ g/ml n'influe pas sur la détermination du calcium en présence de phosphore; le potassium entache la mesure du calcium en présence de phosphore d'une erreur positive indépendante du phosphore et proportionnelle à la concentration en potassium.

Pour étudier l'action du phosphore lui-même sur le dosage du calcium nous avons constitué des séries de solutions contenant toutes: $800 \mu g$

.

de K par ml et 40 μ g de Mg par ml (valeurs moyennes de solutions d'ananas), et respectivement: 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, et 250 μ g de Ca par ml.

A toutes ces solutions nous avons ajouté des quantités croissantes de phosphore: 0 à $200 \,\mu g/\text{ml}$. La photométrie de flamme de ces séries de solutions conduit aux courbes de la figure 12. Ces graphiques donnent la concentration apparente du calcium en fonction de la concentration en phosphore, en présence de $800 \,\mu g/\text{ml}$ de potassium et $40 \,\mu g/\text{ml}$ de magnésium. On peut faire les remarques suivantes: en présence de magnésium et surtout de potassium, le palier de ces courbes est atteint pour des concentrations en phosphore plus élevées qu'en l'absence



Fig. 13. Influence de K et Mg sur l'interaction P/Ca

de K et Mg. Ainsi, pour $100 \,\mu\text{g/ml}$ de calcium, le palier est atteint à partir de 75 μg de P/ml en l'absence de K et Mg; en présence de ces éléments il n'est atteint qu'à $125 \,\mu\text{g}$ de P/ml. De plus le palier des courbes est situé plus haut en milieu complexe qu'en l'absence des mêmes éléments (fig. 13). Enfin, quand la concentration de calcium augmente, le palier est rejeté vers la droite, c'est-à-dire, vers les concentrations croissantes en phosphore.

2° Interaction sur le potassium et le magnésium

L'interaction du phosphore sur le potassium et le magnésium est beaucoup plus réduite que l'interaction sur le calcium. Nous avons établi, là encore, les courbes de concentrations apparentes, de K en fonction des quantités croissantes de phosphore, en présence de $100 \mu g$ de Ca par ml et $40 \mu g$ de Mg par ml. L'interaction P sur K est montrée graphiquement (fig. 14). On voit que, entre 500 et 1500 μg de K par ml, l'erreur absolue introduite par la présence d'une quantité donnée de phosphore est constante; par exemple, pour 200 μg de P par ml, l'erreur absolue est de 50 à $60 \mu g/ml$, erreur qui reste la même quand le potassium varie de 500 à $1500 \mu g/ml$; l'erreur relative, par contre, est pour ces trois concentrations de K, respectivement: 10%, 5% et 3,5%. La courbe

de la figure 15 donne l'erreur dont est entachée la concentration réelle du potassium en fonction de quantités croissantes de phosphore; cette courbe est valable pour des teneurs en K s'étendant de 500 à 1500 μ g/ml.



Cette courbe permet de trouver la concentration réelle de K connaissant - la quantité de phosphore présent dans le milieu.

L'influence du phosphore sur le dosage du magnésium est étudiée de la même façon; sur des solutions ne contenant que les éléments Mg et P en milieu chlorhydrique, on observe une dépression de l'émission de MgO à λ 3810 Å (fig. 16); en milieu complexe, par contre, c'est-à-dire en présence de calcium et potassium, à des concentrations analogues aux solutions de cendres végétales, l'interaction phosphore sur magnésium devient négligeable (compte tenu de l'action K sur Mg, déjà signalée).

Notons, enfin, que la présence de phosphore est sans action sur le sodium, du moins, lorsqu'il est à une concentration inférieure à $100 \,\mu g/ml$.

II. Détermination des cations Na, K, Ca, Mg, dans les végétaux

L'étude précédente montre que l'on doit tenir compte de la nature du milieu étudié et en particulier du phosphore présent dans la solution; bien plus, la sensibilité de l'interaction phosphore-calcium exige que l'on connaisse la concentration exacte de phosphore. Les auteurs utilisant la photométrie de flamme à l'analyse végétale⁹⁻¹⁷ ont souligné ces difficultés. Plusieurs possibilités s'offrent dans le dosage:

étalonner le spectrophotomètre à l'aide de solutions contenant des doses convenables de phosphore,

tenir compte de la concentration en phosphore dans les solutions végétales à l'aide d'une correction graphique et en se référant à un étalonnage obtenu avec des solutions exemptes de phosphore,

enfin, éliminer le phosphore.

Nous discuterons chacun de ces trois procédés pour en dégager une technique analytique applicable à l'analyse en série.

Il est logique de rechercher à étalonner l'appareil avec des standards contenant du phosphore, mais l'examen des graphiques d'interférence P—Ca montre qu'une faible variation dans la concentration en phosphore, modifie de façon importante la valeur des émissions du calcium, ceci, particulièrement pour des concentrations entre 0 et 100 μ g de P par ml, ce sont des teneurs habituellement rencontrées dans les solutions végétales. Il n'est alors plus question de placer dans les solutions étalons une valeur moyenne en phosphore: celui-ci devra s'y trouver à une concentration égale à celle de la solution des cendres, à mieux que 4% près. Pour cette raison, nous n'avons pas retenu le principe de cette technique.

Nous avons vu, par contre, qu'au delà d'une certaine concentration de phosphore, l'interaction P— Ca tend vers un palier, autrement dit, au dessus d'un certain seuil, l'augmentation de la concentration de phosphore devient sans influence sur le dosage de calcium; il semble donc théoriquement possible d'opérer dosages et étalonnages sur des solutions renfermant une quantité suffisante de phosphore pour être dans la région de palier de l'interférence. Cette méthode présente toutefois, l'inconvénient de réduire la sensibilité du dosage de calcium; nous l'avons appliquée à des solutions de cendres végétales, dosées comparativement par méthode chimique: la discordance des résultats atteignait fréquemment 5 à 10%; on peut l'attribuer à la complexité différente des solutions analysées.

Il semble préférable d'effectuer l'analyse directement sur la solution des cendres en milieu chlorhydrique, et d'apporter au résultat une correction tenant compte du phosphore. Nous exposons ci-dessous le détail de cette technique pour envisager ensuite une méthode comportant l'élimination des ions phosphoriques sur colonnes d'échangeurs d'ions.

A. Dosage des cations Na, K, Ca, Mg, avec correction de phosphore

Nous traiterons, là encore l'exemple d'analyse des feuilles d'ananas; la plupart des autres cas qui restent d'ailleurs voisins en découleront puisqu'il suffira de constituer des étalonnages appropriés.

1° Préparation des solutions de cendres végétales

Les feuilles séchées à 100° sont coupées en lanières de 4 mm de large, elles sont séchées à nouveau à 100° et broyées grossièrement par agitation dans un »Mixer«; 2 à 4 g de feuilles ainsi préparées sont calcinés à 450° dans un four à moufle pendant 15 à 18 heures. Les cendres sont reprises par le minimum d'acide chlorhydrique concentré, puis évaporées à sec; on reprend à nouveau par 2 ml environ d'acide chlorhydrique et 10 ml d'eau bouillante pour dissoudre; on jauge après filtration à 100 ml. La solution des cendres est prête pour la photométrie de flamme.

2° Préparation des solutions étalons

Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de carbonates repris par l'acide chlorhydrique; elles ont les compositions suivantes:

a) Solutions d'étalonnage de potassium:

six solutions standards titrant en potassium:

 $0 - 50 - 100 - 200 - 400 - 800 \,\mu g$ par ml; chacune des solutions titre: Ca = 100 μg /ml, Mg = 40 μg /ml, Na = 0 μg /ml, P = 0 μg /ml, Al = 15 μg /ml.

b) Solutions d'étalonnage titrant en calcium: $0 - 25 - 50 - 100 - 200 \,\mu\text{g}$ par ml; chacune des solutions titre: $K = 200 \,\mu\text{g}$ ml Ma = 40 μg ml Ma = 0 μg ml Al = 15 μg

K = $800 \mu g/ml$, Mg = $40 \mu g/ml$, Na = $0 \mu g/ml$, P = $0 \mu g/ml$, Al = $15 \mu g/ml$. c) Solutions d'étalonnage de magnésium:

cinq solutions titrant en magnésium:

 $0 - 25 - 50 - 100 - 200 \,\mu g$ par ml, chacune des solutions titre:

K = 800 μ g/ml, Ca = 100 μ g/ml, Na = 0 μ g/ml, P = 100 μ g/ml, Al = 15 μ g par ml.

d) Solutions d'étalonnage de sodium: quatre solutions titrant en sodium;

 $0 - 5 - 10 - 20 \,\mu \text{g par ml}$; chaque solution titre:

K = 800 µg/ml, Ca = 100 µg/ml, Mg = 40 µg/ml, P = 100 µg/ml, Al = 15μ g/ml.

3° Etablissement des courbes de correction

On peut récapituler les diverses interactions rencontrées dans l'analyse végétale, et qui impliqueront chaque fois des corrections: interaction P sur Ca, — P sur K, — K sur Mg, — K sur Na, — Ca sur Na.

a) Graphique des concentrations apparentes de calcium en fonction du phosphore.

Ces graphiques ont été donnés figure 12; ils montrent, pour diverses concentrations de calcium, en présence de quantités variables de phosphore, les valeurs apparentes de calcium, valeurs obtenues à partir d'un étalonnage exempt de phosphore. Nous désignerons ces courbes:

$$\operatorname{Conc} \left(\operatorname{Ca} \right)_{a} = \operatorname{F} \operatorname{Conc} \left(\operatorname{P} \right). \tag{1}$$

Les neuf courbes de la figure 12 correspondent à neuf concentrations croissantes de calcium de 50 à $250 \,\mu g$ de Ca par ml.

b) Courbe de diminution apparente de concentration de K en fonction des quantités croissantes de P

Nous avons vu que la courbe (fig. 14) qui donne l'erreur absolue (diminution apparente de la concentration de K) dont est entachée la concentration réelle de K en fonction de quantités croissantes de P est valable pratiquement pour des teneurs de K variant de 500 à 1500 μ g de K par ml. Pour tracer cette courbe nous utilisons des solutions contenant toutes 800 μ g de K par ml, 40 μ g de Mg par ml, 15 μ g de Al par ml, 100 μ g de Ca par ml et respectivement 0, 25, 50, 100 et 200 μ g de P par ml. Après conversion des déviations galvanométriques en concentrations apparentes de K, (K)_a, on peut tracer la courbe de la diminution apparente de K en fonction de la teneur en (P); cette courbe est encore désignée:

$$\operatorname{Conc} \left(\mathbf{K} \right)_{a} = \operatorname{F} \operatorname{Conc} \left(\mathbf{P} \right). \tag{2}$$

La pente de cette courbe est indépendante de la concentration de K. c) Courbe de l'augmentation apparente de la concentration de Ca en fonction de quantités croissantes de K

Nous avons vu que cette augmentation est, dans une large mesure indépendante de la présence de phosphore, et qu'elle est proportionnelle à la concentration de potassium, du moins à partir de 500 μ g de K par ml. La courbe représentative (analogue à celle de la figure 4) est obtenue à l'aide de solutions contenant toutes 100 μ g de Ca par ml, 40 μ g de Mg par ml, 15 μ g de Al par ml, 100 μ g de P par ml et respectivement: 0, 500, 800, 1000, 1500 μ g de K par ml; cette courbe est désignée:

$$Conc (Ca)_a = F Conc (K).$$
(3)

Cette courbe est rectiligne et pratiquement indépendante de la concentration de calcium entre 0 et $200 \,\mu g$ de Ca par ml.

d) Courbe de l'augmentation apparente de la concentration de Mg en fonction de quantités croissantes de K

Nous devons rappeler que la mesure de Mg n'est pratiquement pas influencée, en solutions complexes, par les variations de concentrations de Ca et P, ceci dans d'assez larges limites. La courbe d'augmentation apparente de Mg en fonction de K est établie à partir de solutions contenant toutes: 100 μ g de Ca par ml, 40 μ g de Mg par ml, 100 μ g de P par ml, 15 μ g de Al par ml et respectivement: 0, 500, 800, 1000, 1500 μ g de K par ml; cette courbe est une droite, analogue à la courbe de la figure 2, elle est désignée:

$$Conc (Mg)_a = F Conc (K).$$
(4)

Cette courbe est indépendante de la concentration de magnésium.

e) Courbe d'augmentation apparente de la concentration de sodium en fonction du potassium

Cette courbe est établie à partir de solutions contenant toutes: 100 μ g de Ca par ml, 40 μ g de Mg par ml, 100 μ g de P par ml, 15 μ g de Al par ml, et respectivement: 0, 500, 800, 1000, 1500 μ g de K par ml; la courbe est désignée:

$$\operatorname{Conc} (\operatorname{Na})_a = \operatorname{F} \operatorname{Conc} (\operatorname{K}). \tag{5}$$

f) Courbe d'augmentation apparente du sodium en fonction du calcium

La courbe est établie avec des solutions contenant toutes: 800 μ g de K par ml, 40 μ g de Mg par ml, 100 μ g de P par ml, 15 μ g de Al par ml, et



Fig. 17. Courbe de correction du dosage de Ca en fonction de Na

20 μ g de Na par ml, et respectivement: 0, 25, 50, 100, 200, 300 μ g de Capar ml. La courbe (fig. 17) est désignée:

$$\operatorname{Conc} \left(\operatorname{Na}\right)_{a} = \operatorname{F} \operatorname{Conc} \left(\operatorname{Ca}\right). \tag{6}$$

Tracées en concentrations apparentes, et non en déviations galvanométriques, toutes ces courbes sont reproductibles, à condition toutefois, que les conditions opératoires d'excitation spectrale et de sélection des radiations soient, elles-mêmes reproductibles, conditions faciles à réaliser. Nous l'avons, d'ailleurs, vérifier expérimentalement.

4° Détermination préalable du phosphore

On détermine, au moyen d'une méthode rapide la teneur en phosphore de la solution d'échantillon à analyser. Soit (P) cette concentration. Nous utilisons une méthode colorimétrique fondée sur la coloration bleue obtenue par réduction du complexe phosphomolybdique par l'hydroquinone : méthode *Macheboeuf* et *Del'Sal*¹⁸. Par cette technique on peut opérer une trentaine d'échantillons par jour.

5° Détermination des cations Na, K, Ca, Mg. Mode Opératoire

Les courbes d'étalonnage sont définies par la mesure galvanométrique de l'intensité d'une radiation caractéristique en fonction de la concentration du cation déterminé; en se référant à ces courbes, on détermine les concentrations apparentes de chaque élément: $(Ca)_a, (K)_a, (Mg)_a, (Na)_a$; on utilise ensuite les courbes d'interactions pour obtenir les concentrations réelles:

a) Concentration réelle de K

Cette valeur est fonction de la concentration de phosphore (P); on connaît donc $(K)_a$ et (P); au moyen de la courbe (2) on détermine la diminution apparente de la concentration de K pour la concentration de phosphore (P) et l'on ajoute cette valeur à $(K)_a$.

b) Concentration réelle de Ca

On doit tenir compte de la présence de potassium et de phosphore. La concentration apparente trouvée pour le calcium: $(Ca)_a$ est d'abord



Fig. 18. Correction du dosage de Ca en fonction de P

corrigée d'une valeur convenable tenant compte de la concentration de potassium; soit $(Ca)_a$ cette nouvelle valeur de Ca, non corrigée du phosphore; la correction de $(Ca)_a$ s'effectue de la manière suivante: on utilise

les graphiques de la figure 12; l'analyse d'une solution inconnue donne pour Ca une valeur (Ca)_a; concentration apparente de Ca, corrigée de K, mais non corrigée de P, soit (P) la concentration de phosphore dans la solution. Les coordonnées (Ca)_a et (P) définissent un point A sur les graphiques de la figure 12; ce point est situé entre deux des courbes du graphique; la figure 18 représente schématiquement ces courbes et le point A; soient B et C les intersections de la verticale en A avec les deux courbes, E et F les intersections de l'axe des ordonnées avec les courbes. A la concentration apparente (Ca)_a correspond une concentration réelle pour Ca: (Ca)_r égale à l'ordonnée OD, le point D étant défini par la relation DF A C

relation

$$\frac{DF}{EF} = \frac{AC}{BC}$$
on en déduit: (Ca)_r = OF + $\frac{AC \times EF}{BC}$.

c) Concentration réelle de Mg

Au moyen de la relation (4), on détermine l'augmentation apparente de Mg, valeur que l'on retranchera de $(Mg)_a$.

d) Concentration réelle de Na

La mesure galvanométrique donne pour Na une valeur $(Na)_a$, que l'on corrigera d'abord d'une valeur tenant compte de (K) selon la courbe Conc $(Na)_a = F(K)$, cette concentration est ensuite corrigée d'une nouvelle valeur donnée par la courbe Conc $(Na)_a = F(Ca)$.

Discussion

La connaissance des interférences nous a permis d'élaborer une méthode rapide de détermination des cations, qui ne nécessite pas, en général, d'élimination préalable. La connaissance, aussi exacte que possible de la complexité du milieu étudié est un facteur essentiel qui doit permettre la constitution des solutions d'étalonnage convenables. Dans la détermination des concentrations réelles, nous n'avons tenu compte, comme seuls facteurs correctifs, que des concentrations des éléments: Na, Ca, K, Mg, P, Al; nous avons cependant montré que l'on devait envisager des interactions en présence d'éléments tels que le fer et le manganèse; il n'est pas nécessaire de connaître avec précision les concentrations de ces éléments puisque les courbes d'interactions sont de pente faible; dans le cas où une correction s'imposerait, on pourra soit incorporer l'élément aux solutions étalons, soit établir des graphiques de correction analogues à ceux déjà présentés.

Cependant, la méthode nécessite un dosage préalable précis du phosphore, ce qui réduit notablement la rapidité de l'analyse en série.

La précision des dosages est variable suivant les cations, et l'erreur est fonction d'une part, de la mesure galvanométrique propre, d'autre

part, des corrections apportées à chaque dosage: ces corrections n'ont pas un caractère absolu; elles visent à réduire à une valeur minimum l'erreur qui entacherait le dosage si l'on n'en tenait pas compte. L'erreur moyenne d'appareillage est inférieure à 1% pour les éléments Na, K, Ca; elle peut être plus forte pour le magnésium (inférieure à 3%) en effet, la photométrie de flamme du magnésium exige un récepteur photoélectrique hautement sensible et par là moins stable, la valeur importante du fond spectral contribue encore à augmenter cette erreur. Quant aux erreurs résultant des interférences, elles sont inférieures à 3%, pour Na, K, Mg, elle peut atteindre 4% sur le dosage du calcium, du fait de la forte interaction du phosphore.

A titre de vérification expérimentale de la méthode, des analyses chimiques comparatives ont été faites; nous donnons plus loin quelques résultats, dans un tableau récapitulatif. Il apparaît que les écarts entre l'analyse spectrophotométrique et l'analyse chimique sont, en général, pour le potassium, inférieurs à 4%; pour le magnésium, inférieurs à 5%et pour le calcium, inférieurs à 6%. Si ces différences peuvent pour une part, être imputées à la technique chimique, nous verrons cependant que l'on aboutit à une meilleure concordance dans la méthode exposée plus loin où intervient une séparation des anions et en particulier des ions phosphoriques sur colonnes d'échangeur d'ions.

B. Dosage des cations Na, Ca, K, Mg, après séparation du phosphore sur colonne d'échangeur d'ions

Pour réduire les erreurs liées à la technique des corrections graphiques, il apparaît nécessaire de rechercher une technique d'élimination du phosphore; les échangeurs d'ions présentent plusieurs avantages: outre la réduction de l'erreur de dosage, il devient inutile de procéder au dosage de phosphore dans les solutions analysées, et comme on le verra, on élimine du même coup les autres anions: NO_3^- et SO_4^{2-} , pour ne conserver, dans la solution photométrée que le seul anion Cl⁻ ce fait supprime donc les erreurs liées à la présence multiple d'anions.

Le principe de la méthode est une séparation anions-cations sur résine synthétique échangeur d'ions. On peut, soit fixer les cations sur résine convenable (cationite) qui laissera passer les anions, et éluer ensuite les cations à l'acide chlorhydrique, soit fixer les anions, en particulier l'anion phosphorique sur résine anionite, les cations seront dosés dans l'éluat. Quelques auteurs^{19–22} ont appliqué le principe de ce fractionnement à l'analyse des cations par photométrie de flamme.

1° Séparation du phosphore sur cationite

La solution des cendres végétales traversant une colonne de résine absorbant les cations laissera passer dans l'effluant la totalité des anions;

les cations seront élués à l'acide chlorhydrique 3 N; l'éluat est évaporé à sec et rédissous à l'eau distillée; la solution est photométrée comparativement à des étalons contenant les cations sous forme de chlorures. Il existe maintenant une grande variété de résines synthétiques²³⁻²⁵ de propriétés différentes susceptibles d'utilisation; nous avons étudié la séparation sur *Dowex 50* et sur *Allassion CS*.



Fig. 19. Schéma de montage pour fractionnements en série

Séparation sur Allassion CS

Cette résine fixe fortement les cations, sa capacité est de 2 meq par gramme. Toute sépáration est fonction de plusieurs facteurs: dimensions de la colonne, nature de l'éluant, vitesse d'élution. Nous avons étudié chacun de ces facteurs pour déterminer les meilleures conditions de fractionnements applicables à l'analyse en série. Les solutions synthétiques étudiées renfermaient dans 25 ml: 40 mg de K, 4 mg de Mg, 10 mg de Ca; le phosphore est en quantité croissante dans une série de solutions. La solution (25 ml) est introduite en haut de la colonne de résine; un lavage

à l'eau distillée entraîne les anions; une élution à l'acide chlorhydrique redissout ensuite les cations fixés; l'éluat est recueilli, évaporé à sec pour éliminer l'excès d'acide, et finalement repris à l'eau distillée. Le dispositif expérimental est représenté figure 19. Une quantité de 8 à 12 g de résine permet une séparation quantitative; une quantité de 50 mg de phosphore est éluée avec 100 ml d'eau, les cations sont élués par 125 ml d'acide. La vitesse d'élution est de deux gouttes par seconde.

Pour la séparation d'une plus faible quantité de phosphore (10 mg de phosphore total), une quantité de quatre grammes de résine peut convenir. L'emploi d'acide chlorhydrique à plus faible dilution nécessite un plus grand volume d'éluant, soit 400 ml d'acide normal.

Parmi les autres résines étudiées, mais qui ne nous ont pas paru satisfaisantes, citons la Dowex 50 (hydrocarbure sulfoné à forte capacité d'échange); nous n'avons pas obtenu avec ces résines des conditions expérimentales suffisamment reproductibles pour être applicables à l'analyse en série.

2° Séparation du phosphore sur anionite

Sur ces résines, les anions sont théoriquement fixés tandis que les cations passent dans l'éluat. Nous avons étudié les résines suivantes Dowex $\hat{2}$, Allassion CA, Amberlite IR 400 et Amberlite IR 4 B. Les trois premières, de type fortement basiques n'ont pas donné satisfaction: les ions phosphoriques n'étaient pas retenus quantitativement par l'adsorbant et leurs présences étaient constatées dans l'éluat (réactif molvbdique); le dosage du calcium s'en trouvait perturbé par défaut selon la loi d'interaction déjà étudiée. Les fractionnements sur Amberlite IR 4 B ont, par contre, toujours été quantitatifs; nous donnons ci-dessous les conclusions de l'étude faite sur cette résine. L'Amberlite IR 4 B est de type faiblement basique, sa capacité d'échange est de 10 meg par gramme. Quelques solutions synthétiques analogues, en composition aux solutions végétales, ont été fractionnées; elles contenaient toutes: $Ca = 400 \mu g$ par ml, le phosphore était en quantité croissante dans chacune; le dispositif expérimental est analogue à celui utilisé avec les résines cationites. Un volume de 25 ml de solution est versé sur la résine; après écoulement du liquide au-dessus de la colonne de résine, les cations non fixés sont élués par simple lavage à l'eau distillée ou à l'eau additionnée d'acide chlorhydrique (HCl, 0,015 N).

Des essais ont été faits avec différentes hauteurs de colonnes, correspondant à 2, 4, 8 g de résine. On remarque un faible étalement de l'élution avec l'augmentation de la hauteur de colonne; dans les trois cas, la totalité des cations est éluée dans un volume de 100 ml. Le phosphore était recherché, dans chaque fraction d'éluat, il résultait qu'une

Mikrochim. Acta 1956/12

quantité de 4 g de résine était suffisante pour fixer jusqu'à 50 mg de phosphore; pour de plus fortes teneurs en phosphore, on utilisera 6 à 8 g de résine.

Les conditions expérimentales qui ont donné les meilleurs résultats sur plusieurs séries de fractionnements de solutions synthétiques sont les suivantes:

volume de solution initiale: 25 ml,

diamètre de colonne: 10 mm,

quantité de résine: 4 g,

nature de l'éluant: eau distillée ou HCl 0,015 N, débit de l'éluant: deux gouttes par seconde,

volume de l'éluant: 100 ml.

3° Technique expérimentale de dosage des cations avec fractionnement sur Amberlite IR 4 B

Nous retenons pour l'analyse en série, l'échangeur Amberlite IR 4 B de préférence à l'Allassion CS, qui donne, d'ailleurs de bons résultats, car, comme on l'a vu, la manipulation est plus simple avec les résines anionites; elles donnent directement les cations dans l'éluant.

Les cendres de un à deux grammes de plantes sont reprises à l'acide chlorhydrique; la silice est séparée selon les techniques habituelles; la solution (volume de 20 à 25 ml) est versée au haut de la colonne et après écoulement complet sur la résine l'éluant est introduit dans la colonne; un volume de 100 ml est recueilli à la sortie; il est concentré et jaugé à 50 ml; cette solution est prête pour l'analyse photométrique. Les cations sont titrés par rapport à des étalons de Na, Ca, K, Mg, exempts de phosphore et préparés comme il a été dit. Les seules interactions dont on aura à tenir compte sont les interactions du potassium sur le calcium, le sodium et le magnésium et l'interaction du calcium sur le sodium, et, éventuellement les interactions dues au fer, à l'aluminium et au manganèse.

Cette technique reste suffisamment rapide pour être applicable à *l'analyse de routine*: on peut en effet, facilement effectuer une vingtaine de fractionnements en série; ils peuvent être terminés en moins d'une heure.

La préparation ou la régénération de la résine, lorsqu'elle laisse passer les ions phosphoriques s'effectue par lavage de la colonne avec les réactifs suivants:

1° 30 ml de soude 2 N,

2° 50 ml d'acide chlorhydrique normal,

3° quantité suffisante d'eau distillée

pour obtenir un éluat de $p_H = 6 à 7$. Dans ces conditions, la même résine peut servir à de nombreux fractionnements.

C. Résultats analytiques

Quelques résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux qui suivent; ils illustrent les différentes techniques étudiées et mettent en évidence les erreurs entachant les dosages. On trouvera des résultats obtenus sur solutions synthétiques complexes contenant la plupart des ions généralement présents dans les solutions de cendres, ainsi que des résultats d'analyse de cendres végétales, faites comparativement à la technique gravimétrique.

-			Valeurs trouvées (µg/ml)									
N ⁰	Composition: des solutions synthétiques		Ca	K		Mg		Na				
	(µg/ml)	Cone.	erreur %	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %			
Té. moin		300	0	804	+0,5	41	+2,5	21	+5			
1	$\begin{array}{l} {\rm K}=800, \ {\rm Ca}=300, \\ {\rm Na}=20, \ {\rm \dot{M}g}=40, \\ {\rm P}=200, \ {\rm Al}=15 \end{array}$	298	0,66	806	+0,75	40	0	20	Ö			
2		201	+0,5	796	0,5	40	0	15	0			
3	$\begin{array}{l} {\rm K}=400, \ {\rm Ca}=100, \\ {\rm Na}=20, \ \ {\rm Mg}=40, \\ {\rm P}=100, \ {\rm Al}=15 \end{array}$	101	+1	403	+0,75	39,5	—1,5	19,5	—2,5			
4	$\begin{array}{l} {\rm K}=400, \ {\rm Ca}=200, \\ {\rm Na}=10, \ \ {\rm Mg}=20, \\ {\rm P}=100, \ {\rm Al}=15 \end{array}$	203	+1,5	404	+1	20	0	10	0			
5	$\begin{array}{l} {\rm K}=600, \; {\rm Ca}=150, \\ {\rm Na}=10, \;\; {\rm Mg}=30, \\ {\rm P}=150, \; {\rm Al}=15 \end{array}$	148	+1,33	603	+0,5	31	+3,3	11	+10			

100000	
L'annean	
	_

Dosage des cations avec correction graphique de phosphore

Le tableau II contient des résultats de solutions synthétiques photométrées directement; une correction graphique tenant compte de la concentration en phosphore est appliquée au dosage du calcium. Les solutions sont de teneurs variables: le potassium varie entre 400 et $800 \,\mu\text{g/ml}$, le calcium de 100 à $300 \,\mu\text{g/ml}$ le magnésium de 20 à $40 \,\mu\text{g/ml}$, et le sodium de 10 à $20 \,\mu\text{g/ml}$. Les écarts entre les valeurs trouvées et le titre des solutions varient, pour le calcium entre $\pm 1,5\%$, pour le potassium entre

115*

 $\pm 1\%$, pour le magnésium entre $\pm 3.3\%$, et pour le sodium entre $\pm 10\%$; ces erreurs ne présentent aucun caractère systématique: l'erreur sur le calcium est due à l'appareillage et à la complexité du milieu; l'erreur sur le potassium est une erreur d'appareillage ($\pm 1\%$); l'erreur, parfois forte sur le magnésium résulte des fluctuations galvanométriques de la mesure, qu'il est difficile de réduire; enfin, l'erreur sur le sodium est souvent forte par excès ou par défaut, elle provient de la faible concentration relative de cet élément et de l'interférence du potassium.

	pnospnore											
Echan- tillon	Ca	v %	K	%	Mg %							
	chimique	spectro	chimique	spectro	chimique	spectro						
т	0 567	0.560	9 88	9 55	0.18	0.19						
ń	0,520	0,500	1,82	2,04	0,155	0,154						
III	0,292	0,300	2,11	2,18	0,07	0,09						
IV	0,570	0,547	3,46	3,23	0,14	0,16						
V	0,425	0,432	3,75	3,45	0,135	0,145						
VI	0,490	0,497	2,86	2,70	0,120	0,13						
VII	. 0,430	0,432	1,23	1,27	0,085	0,093						
VIII	0,355	0,377	1,63	1,61	0,066	0,088						

Tableau III. Dosages comparatifs de solutions végétales Méthode chimique — Méthode spectrophotométrique avec correction de phosphore

Dans le tableau III on peut comparer quelques résultats d'analyses chimiques et spectrographiques faites sur cendres végétales l'analyse spectrale étant faite directement sur la solution des cendres après séparation de la silice. La concordance des résultats est assez bonne pour le calcium où les écarts sont inférieurs à 5%; les différences sont plus fortes sur le potassium (elles atteignent 10%; on doit incriminer, pour une part importante la technique gravimétrique. Si la même remarque s'applique aux dosages de magnésium; il existe cependant une certaine erreur liée à la difficulté du dosage spectral; cette erreur peut atteindre 5 à 6%.

Les tableaux IV et V groupent des résultats d'analyses de solutions synthétiques, après fractionnement sur résines échangeurs de cations. Les séparations sont peu satisfaisantes sur résine Dowex 50: l'élution des cations n'est pas quantitative, du moins dans des conditions expérimentales applicables à l'analyse en série. On obtient de meilleurs résultats en fractionnant les solutions sur résine *Allassion CS*: l'erreur, inférieure à 2%, sur le dosage de calcium justifie une bonne séparation du phosphore; les résultats sont également corrects pour le potassium, le sodium et le magnésium. 1956/12]

			-				-			
	Valeurs trouvées après séparation (µg/ml)									
Composition des solutions	Ca		1	К		Ta	Mg			
	Cone.	Cone.erreur $\%$ Cone.erreur $\%$ Cone.erreur. $\%$ Cone.85153202021533	erreur %							
K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 0, Al = 15	85		320	20	21	5	33	-17		
	88	—12	382	4	20	· 0	31	22		
	83	17	292	27	21	+5	33	17		

			Tableau	ı IV					
Dosage	des	cations	après sépar	ation	des	ions	sur	Dowex	50

Tableau V. Dosage des cations après fractionnement sur résine Allassion CS

× •	Valeurs trouvées après fractionnement (μ g/ml)									
Composition des solutions	(Ja	, :	ĸ	Na		Mg			
(r-B) and)	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %		
Témoin P = 0, K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 0, Al = 15	100	0	400	0	20	0	39	2,5		
Solution 1 K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 100, Al = 15	100	0	395	1,2	20	0	40	0		
Solution 2 K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 500, Al = 15	100	. 0	400	0	19	5	39	0		
Solution 3 K = 400, $Ca = 200$, Na = 20, $Mg = 40$, P = 400, $Al = 15$	201	+0,5	400	0	19	5	40	0		
Solution 4 K = 400, Ca = 400, Na = 20, Mg = 40, P = 400, Al = 15	408	+2,0	397	0,8	20	0	40	0		

Des résultats analytiques avec fractionnement sur résines échangeurs d'anions sont rapportés dans les tableaux VI et VII: les fractionnements sur résine Allassion CA ne sont pas quantitatifs, en effet, l'élution des cations n'est pas totale, même après passage d'un volume d'éluant de 200 ml, alors que l'éluat contient déjà une quantité notable de phosphore. Des meilleures séparations sont obtenues sur résine Amberlite IR 4 B: les erreurs sur le calcium et le potassium sont comprises entre $\pm 1\%$, sur le sodium et le magnésium, entre $\pm 5\%$; on doit attribuer ces écarts, non pas au fractionnement sur colonne, mais plutôt à la technique spectrophotométrique et à la complexité du milieu des cations; cette technique apparaît la plus satisfaisante, elle n'exige qu'un minimum de manipulations tout en conservant une précision satisfaisante.

Tableau VI

Dosage des cations après fractionnement sur Allassion CA

	Valeurs trouvées après fractionnement (μ g/ml)									
Composition des solutions	C	la]	K	Mg		Na			
(**) 	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %		
Solution témoin K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 0, Al = 15	100	0	402	+0,5	40,5	+1,25	20	. 0		
Solution 2 K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 100, Al = 15	67	—33	358	10	40	0	20	0		
Solution 3 K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 500, A1 = 15	66	34	352		39	2,5	19	5		

Dans le tableau VIII, on trouvera quelques analyses comparées des méthodes avec correction graphique du phosphore d'une part, et avec séparation des anions sur échangeur Amberlite IR 4 B d'autre part; les échantillons analysés sont des feuilles de bananiers. On relève quelques écarts dans les résultats selon les deux méthodes; ces différences n'ont aucun caractère systématique; les différences dans les dosages de calcium, atteignant 4,5%, semblent devoir être imputées plus à la méthode de correction graphique qu'à la méthode de séparation sur échangeur.

⁶ Dans un travail exigeant le dosage des quatre éléments il est préférable de procéder à un fractionnement sur résine qui séparera tous les

anions pouvant gêner les dosages et en particulier les ions phosphoriques; il convient, toutefois, de souligner que le dosage de K, Na, Mg, ne nécessite pas la séparation du phosphore; ces cations peuvent donc être dosés directement sur les solutions de cendres, en tenant compte des interférences des éléments entre eux et des éléments étrangers.

Tableau	VII.	Dosage	des	cations	après	fractionn	ement	sur	résine
				Amberli	te IR	4 B			

	Valeurs trouvées après fractionnement (µg/ml)									
Composition des solutions	. 0	la .	ĸ		Mg		Na			
- (r-6)	Conc.	erreur %	Conc.	erreur %	Cone.	erreur %	Ċone.	erreur %		
K = 400, Ca = 100, Na = 20, Mg = 40, P = 0, Al = 15	100	0	400	0	39	-2,5	21	<u>+</u> 5		
	101	+1	398	0,5	38	_5	20,5	+2,5		
	99	1	401	+0,25	40	0	20,5	+ 2,5		
	397	0,7	400	0	39	2,5	19	5		
	201	+ 0 ,5	302	+0,6	20,5	+2,5	19	5		
	99	1	101	+1	39.	2,5	10	0		

Tableau VIII. Dosage comparatif des cationsaprès fractionnement sur résine IR 4 B (RES)Avec correction graphique (COR)

N ⁰	K. %				Ca %		Mg %		
tillon	RES	COR	∆ %	RES	COR	△ %	RES	COR	∆ %
I II III IV V	2,40 3,38 2,70 2,56 3,10	2,40 3,36 2,80 2,62 3,18	0 0,6 3,7 2,3 2,5	2,16 1,08 1,09 1,48 1,35	2,19 1,04 1,10 1,55 1,32	1,4 3,7 0,9 4,5 2,3	0,48 0,30 0,24 0,27 0,34	0,48 0,31 0,24 0,27 0,36	0 3,3 0 0 5,5

Conclusion

Comme nous l'avons fait remarquer, les techniques spectrales d'analyse en série des cations ne sont pas universellement applicables; chaque milieu particulier exige un étalonnage approprié qu'il est d'ailleurs facile d'établir à la suite d'un examen préliminaire rapide fixant l'ordre de grandeur de la concentration des cations dans l'espèce végétale à étudier; on en déduira les diverses interactions dont il faudra tenir compte. La précision de l'analyse reste fonction de la complexité du milieu et de la teneur des éléments dosés, on ne peut, à priori, lui imposer une valeur déterminée; les quelques résultats que nous avons donnés, ont été choisis pour faire apparaître les limites d'erreur rencontrée dans un grand nombre d'analyses de série faites selon les techniques décrites.

Résumé

La spectrophotométrie de flamme est appliquée à l'analyse des cendres végétales: dosage des cations, Na, Ca, K, Mg. La complexité du milieu exige que l'on tienne compte des interactions des éléments entre eux ainsi que des autres éléments présents. Les solutions d'étalonnage seront constituées par des solutions contenant les cations à des concentrations analogues aux extraits végétaux. Des graphiques d'interférences permettent de corriger ensuite les dosages. Les éléments tels que Mn, Fe, Al sont susceptibles d'interférer sur les déterminations de Na, Ca, K, Mg selon les cas; on pourra être amener à en tenir compte. L'interférence du phosphore sur le calcium en particulier, est étudiée en détail; on est conduit, soit à corriger les dosages de Ca à l'aide de graphiques de correction tenant compte de la teneur des solutions en phosphore, soit à séparer les ions phosphoriques sur échangeurs d'ions; cette technique est décrite; elle donne de bons résultats. Quelques résultats analytiques sur solutions synthétiques et sur solutions végétales sont donnés.

Zusammenfassung

Die Flammenphotometrie wurde zur analytischen Bestimmung von Na, Ca, K und Mg in Pflanzenaschen angewendet. Die komplexe Natur des Untersuchungsmaterials erfordert die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der angeführten wie auch des Einflusses anderer anwesender Elemente. Die Vergleichslösungen sollen die Kationen in ähnlicher Konzentration wie die Pflanzenextrakte enthalten. Mit Hilfe von Diagrammen der gegenseitigen Beeinflussung lassen sich dann die Ergebnisse korrigieren. Zu berücksichtigen ist, daß Elemente wie Mn, Fe und Al fallweise die Bestimmung von Na, Ca, K und Mg stören können. Eingehend wurde der Einfluß des Phosphations auf die Bestimmung des Ca untersucht; demnach muß man die Ca-Werte entweder mit Hilfe solcher Diagramme je nach dem Phosphatgehalt der Lösung korrigieren oder das Phosphat mit Ionenaustauschern entfernen. Ein Verfahren hierzu wird beschrieben und gibt gute Resultate. Einige, bei synthetisch hergestellten und aus pflanzlichem Material gewonnenen Lösungen erhaltene Analysenergebnisse werden mitgeteilt. 1956/12]

Summary

Flame spectrophotometry is applied to the analysis of vegetable ashes: determination of the cations, Na, Ca, K, Mg. The complexity of the milieu requires that account be taken of the interactions of the elements as well as of those of the other elements present. The standard solutions are constructed from solutions containing the cations at concentrations analogous to those of vegetable extracts. The interference graphs make it possible to correct the determinations subsequently. Such elements as Mn, Fe, Al are susceptible to cause interference in the determination of Na, Ca, K, Mg as the case may be; they may be taken into account. The interference of phosphorus on calcium in particular has been studied in detail. The determinations of calcium may be corrected by means of correction curves taking account of the content of phosphorus in the solution, or the phosphoric ions may be removed by means of ion exchangers. This technique is described; it gives good results. Some analytical results on synthetic solutions and on vegetable solutions are included.

Bibliographie

¹ H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena: G. Fischer. 1929 bzw. 1934.

² R. Mavrodineanu et H. Boiteux, L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Paris: Masson. 1954.

³ A. Gouy, Ann. chim. phys. [5] 18, 5 (1879).

⁴ R. L. Mitchell, The Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials. York: Herald. 1948.

⁵ M. Pinta, Contribution à l'étude des spectres de flamme. Paris: Thèse. 1953.

⁶ P. Guerin de Montgareuil, Contribution à l'étude des interactions chimiques dans les flammes. Paris: Thèse. 1954.

⁷ M. Pinta, Ann. agronom. 2, 189 (1955).

⁸ R. L. Mitchell et I. M. Robertson, J. Soc. Chem. Ind. 55, 269 (1936).

⁹ J. Kohnlein et K. E. Lucke, Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 57, 114 (1952).

¹⁰ G. Demortier et G. Van Hoech, Bull. inst. agronom. stat. rech. Gembloux 20, 57 (1952).

¹¹ P. S. Chen, et T. Y. Toribara, Analyt. Chemistry 25, 1642 (1953).

¹² T. R. Williams et R. R. T. Morgan, Chem. and Ind. 37, 970 (1953).

¹³ H. M. Bauserman et R. R. Cerney, Analyt. Chemistry 25, 1821 (1953).

¹⁴ H. Kick, Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 67, 53 (1954).

¹⁵ E. J. Heinen, J. Assoc. Off. Agric. Chemists 38, 391 (1955).

¹⁶ W. J. Mathis, J. Assoc. Off. Agric. Chemists 38, 387 (1955).

¹⁷ K. Shoji et N. Shigeru, Proc. Amer. Soc. Horticult. Sci. 64, 299 (1954).

¹⁸ M. A. Macheboeuf et J. L. Delsal, Bull, soc. chim. biol. 25, 116 (1943).

¹⁹ W. J. L. Sutton, J. Dairy Sci. 36, 1248 (1953).

²⁰ D. C. MacKay et W. A. Delong, Canad. J. Agric. Sci. 34, 451 (1954).
 ²¹ C. W. Gehrke, H. E. Affsprung et E. L. Wood, J. Agric. Food Chem. 3, 48 (1955).

²² W. M. Ashton et J. H. Williams, J. Sci. Food Agric. 6, 311 (1955).

²³ O. Samuelson, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1953.

²⁴ M. Lederer, Progrès récents de la chromatographie, 2^e partie. Chimie minérale. Paris: Hermann & Cie. 1952.

²⁵ R. Eeckelaers, Les échangeurs d'ions. Paris: Eyrolles. 1955.

Printed in Austria



Nicht im Handel

Sonderabdruck aus Heft 12, 1956, der

MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung: M. K. Zacherl, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

Maurice Pinta et Colette Bove:

Application de la spectrophotométrie de flamme à l'analyse du milieu végétal

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire N° 1 23603 Cote 1 B