

**INSTITUT DE RECHERCHES  
SCIENTIFIQUES DU CAMEROUN**

DOSAGE PAR SPECTROGRAPHIE  
DE FLAMME AIR-ACÉTYLÈNE  
de K, Na, Mg, Mn - dans des Extraits de Sols

Par  
Jean SUSINI  
Laboratoire de Chimie des Sols

I. R. CAM.  
YAOUNDE  
B. P. 193

DOSAGE PAR SPECTROGRAPHIE DE FLAMME AIR-ACETYLENE  
DE K, Na, Mg, Mn DANS LES EXTRAITS DE SOLS  
(BASES ECHANGEABLES ET BASES TOTALES)

par

Jean SUSINI

Laboratoire de Chimie des Sols de l'I.R.CAM.

RAPPORT N° P - 123

Le laboratoire ayant à doser en grand nombre, les éléments K, Na, Mg, Mn dans des extraits acides de sols (bases échangeables et totales) nous nous sommes orientés vers un dosage par photométrie de flamme, mais la complexité introduite par les interférences entre éléments, le manque de résolution des appareils à filtres (même interférentiels) et l'impossibilité d'atteindre aisément le magnésium, nous ont fait préférer la spectrographie de flamme dans l'ultra-violet, en passant par l'intermédiaire de la plaque photographique. Si au premier abord, le système paraît plus compliqué et plus long, il s'est avéré très utile à l'usage et bien adapté à notre travail : il nous reste un témoin de notre analyse ; des éléments que nous ne recherchons pas peuvent se révéler, un dérèglement se signale immédiatement, les interférences par chevauchement sont presque inexistantes, le pouvoir séparateur même avec des fentes assez larges, étant supérieur aux plus petits intervalles entre raies (K à 4044 Å et Mn à 4034).

Le même appareil peut être utilisé pour de nombreux autres éléments. Quant au coût de l'installation il est relativement abordable. Les questions sont traitées dans l'ordre suivant :

- I - description du spectrographe et du système d'excitation
- 2 - les réglages
- 3 - les plaques, leur traitement, leur interprétation
- 4 - discussion des résultats
- 5 - technique appliquée aux bases échangeables et totales
- 6 - bibliographie

# I - L'APPAREILLAGE

---

## a) Le Spectrographe

La flamme étant une source relativement peu lumineuse, il est nécessaire, afin de conserver des temps de pose pratiques (de l'ordre de la minute) d'utiliser un spectrographe plus lumineux que ceux habituellement employés pour l'arc électrique.

L'appareil que nous possédons Fig. 1 (décrit dans une précédente publication) (10) est l'UV 30, construit par la Société Générale d'Optique à Paris. Il est ouvert à F. 14,3, sa dispersion est assez faible (103 mm de 2200 à 5000 Å) mais ce n'est pas gênant, les spectres de flamme étant peu riches en raies.

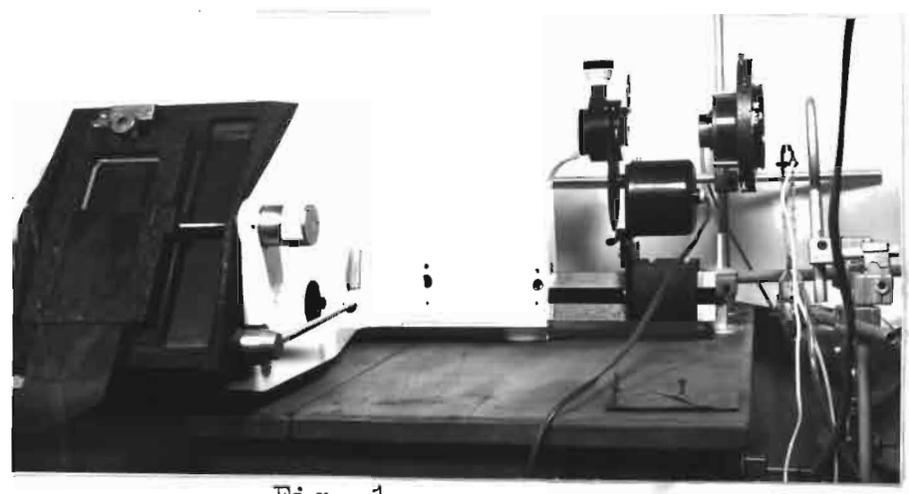


Fig. 1

Nous travaillons par voie photographique dans la zone 2500 à 4100 Å.

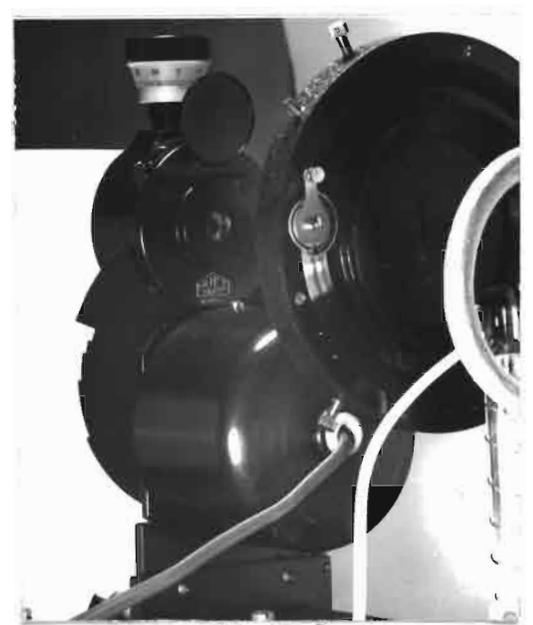


Fig. 2

Les divers éléments dosés n'ayant pas la même sensibilité, nous serions très vite astreint à faire des dilutions pour rester dans les limites possibles; afin d'éviter cet écueil nous utilisons devant la fente un secteur logarithmique tournant à 6 échelons (Fig. 2). Entre la fente et le brûleur nous avons fixé un obturateur à iris permettant, par commande électrique, de synchroniser l'ouverture et le départ de la pose.

b) Le système d'excitation

On utilise une flamme air-acétylène, sa mise en oeuvre est facile et présente peu de danger, sa température moyenne (2000° environ) suffit pour exciter les éléments que nous cherchons à doser, avec un fond continu faible.

L'ensemble de la source d'excitation comprend : un système de pulverisation de la solution par l'air comburant, surmonté par un ballon d'homogenisation du brouillard et suivi d'un bruleur dans lequel est admis le mélange : air-solution-acétylène (Fig. 3).

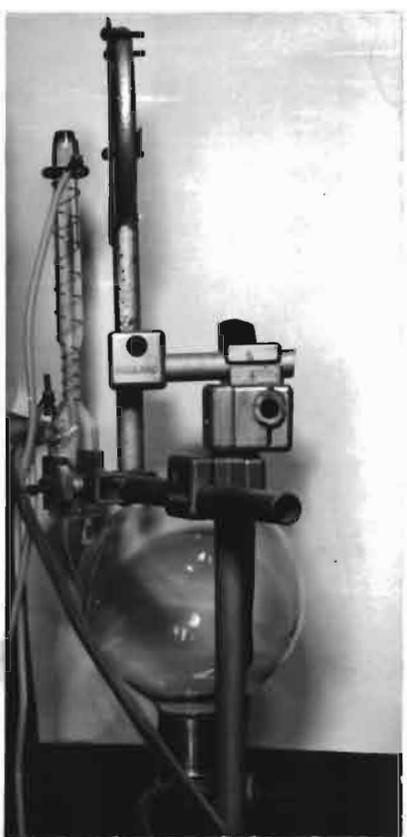


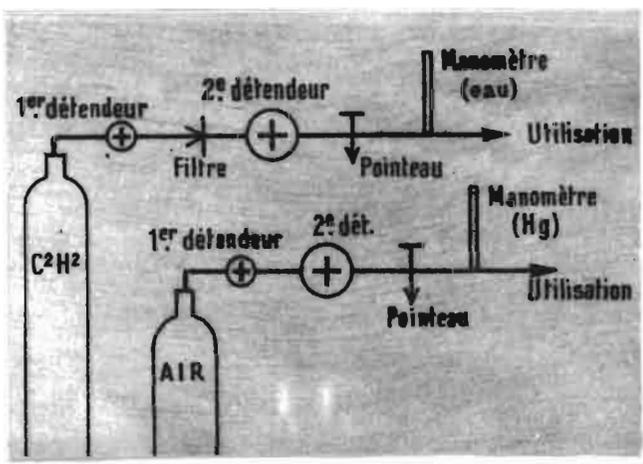
Fig. 3

Pour éviter une condensation du brouillard sur le trajet du brûleur, celui-ci est entouré d'une résistance en hélice, alimentée sous 6 volts (2 ohms).

La forme de constitution de cet ensemble, compte tenu des conditions imposées par la composition de la flamme, détermine les pressions des gaz utilisés. De la régularité rigoureuse de ces pressions, dépendront la précision et la reproductibilité des dosages.

Avec notre appareil, l'air est admis sous 32 cm de mercure et l'acétylène sous 10 cm d'eau.

c) Régulation des gaz (Fig. 4)



l'air : est fourni par un compresseur industriel de débit 10 m<sup>3</sup>, avec cuve de 100 litres (pression à la cuve 7 kg) un manodétendeur abaisse à la sortie la pression à 2 kg, un deuxième détenteur, du type à grande membrane, abaisse à 800 g., le réglage final, pour l'utilisation, est obtenu par un robinet à pointeau. Un tel montage permet une stabilité à + ou - 1,5%.

L'Acétylène : provient de bouteilles du commerce. Un premier détendeur abaisse de 20 à 2 kg, un deuxième du type à grande membrane abaisse à 500 g., le réglage final, au brûleur, est obtenu par un robinet à pointeau ; la stabilité des pressions est d'environ + ou - 2 %.

Par mesure de précaution nous avons installé, sur le trajet de l'acétylène un filtre en verre fritté, destiné à éviter un retour de la flamme dans le cas d'une fausse manoeuvre au brûleur.

## II - LES REGLAGES

-----

### a) Le brûleur

La fixation de l'ensemble de pulvérisation se fait devant l'ouverture du spectrographe à l'aide de pinces de laboratoire. La fente est réglée à  $80\mu$ , quoique cette valeur soit importante, les interférences par chevauchement des raies ne sont pas à craindre (les 2 plus proches K et Mn à 4044 et 4034 sont nettement séparées) par contre l'avantage est appréciable pour la précision de la photométrie.

La lentille de fente se trouve à 156 mm de l'axe du brûleur derrière lequel, à 17 mm se trouve un miroir plan destiné à augmenter la luminosité. Ce miroir est constitué par une plaque de métal chromé. (Fig. 5)

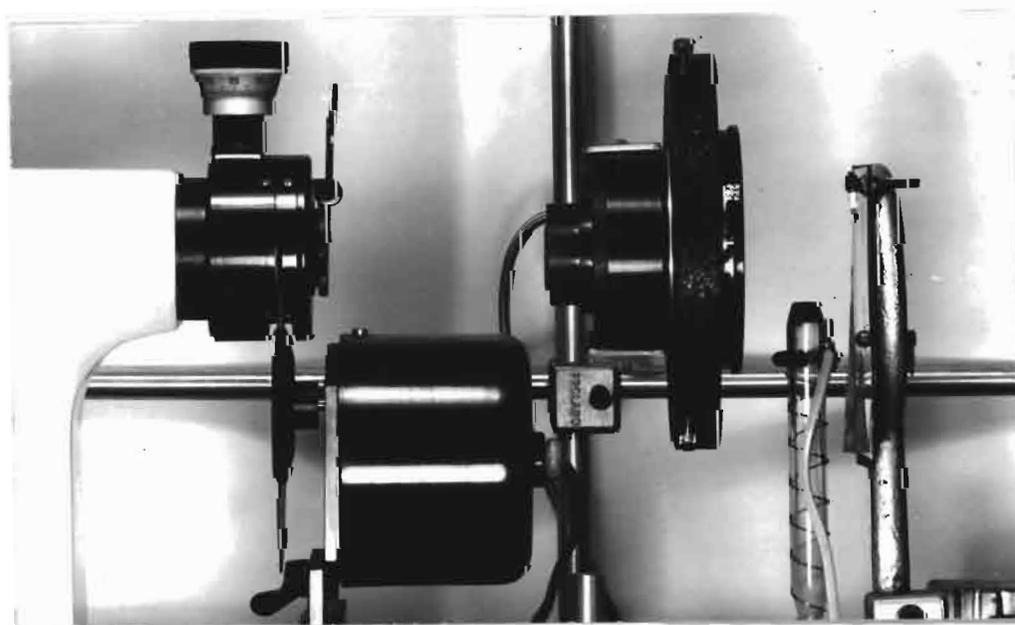


Fig. 5

La flamme air-acétylène présente deux parties distinctes : un cône bleu et le panache, presque incolore. L'expérience a montré que la partie la plus favorable à spectrographier était la zone située à 5 mm au-dessus de la pointe du cône bleu, au milieu de la flamme. Il est donc nécessaire d'aligner l'axe optique de l'appareil, de telle façon que cette condition soit réalisée, voici comment nous opérons : le brûleur étant allumé, pression de l'air et de  $C_2H_2$  réglées, résistance de chauffage branchée, ( $70 - 80^\circ$ ) le miroir est retiré, le spectrographe étant à la distance prévue (156 mm) l'obturateur de fente ouvert, le secteur tournant arrêté de telle façon que la fente d'entrée soit complètement dégagée, on éclaire (le châssis porte plaque étant retiré) avec une lampe puissante l'objectif de chambre. En regardant, suivant l'axe du spectrographe, on doit voir à travers la flamme, l'image très lumineuse de la fente, il suffit d'agir sur la position respective des éléments pour que l'image se forme au milieu de la flamme, base de cette image à 6 ou 7 mm au-dessus du cône bleu. Le miroir est remis en place, les réglages sont terminés.

#### b) Les solutions étalons

Nous utilisons quatre solutions contenant les cations K-Na-Mg-Mn.

La solution mère de potassium : est préparée à partir de  $NO_3K$ , pur pour analyse, poids moléculaire 101,1 . 25g 883 sont dissous dans un volume total de 500 cc ; 1 cc = 20 mg de K

La solution mère de sodium : est préparée à partir de  $NO_3Na$ , pur pour analyse ; poids moléculaire 85,01 . 37 g. sont dissous dans un volume total de 500 cc ; 1 cc = 20 mg de Na.

La solution mère de magnésium : est préparée à partir de  $CO_3Mg$  traité à  $NO_3H$ , produit pur pour analyse à 40 % de  $MgO$  . 41 g 118 sont dissous dans un volume total de 500 cc ; 1 cc = 20 mg de Mg

La solution mère de manganèse: est préparée à partir de  $SO_4Mn, H_2O$  poids moléculaire 169,01 . 3 g 108 sont dissous dans un volume total de 500 cc . 1 cc = 2mg de Mn.

Toutes ces solutions sont faites avec un léger excès d' $\text{NO}_3\text{H}$ . A l'aide de ces solutions nous avons confectionné une gamme de 24 concentrations, établies de telle sorte que des interférences possibles dues à la présence de concentrations extrêmes soient repérées.

Pour K - Na - Mg en gamma/cc

Pour Mn en p.p.m. (prise de terre de 50g pour les B.E.).

Elements	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
K	25	1000	50	350	100	250	400	300	500	600	700	5000	150	800	7000	1500	2000	900	200	300	0	6000	4000	3000
Na	200	250	100	500	200	1000	1500	50	2000	400	150	300	600	700	150	1200	250	4000	3000	800	3000	0	50	1000
Mg	10 <sup>4</sup>	66,6	6000	800	600	100	150	200	5000	33,3	300	250	400	700	900	100	1000	300	400	1500	400	4000	7000	2000
Mn en P.P.M.	25	5	10	15	30	50	80	100	200	250	20	150	10											

Le cobalt utilisé comme étalon interne, est ajouté à raison de 0,02 cc de solution de  $\text{Cl}_2\text{Co}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (à 100 mg de  $\text{Co}^{++}$  par cc) par centimètre cube de solution à doser.

c) Prise du Cliché

Il est d'abord nécessaire de vérifier le bon fonctionnement du pulvérisateur, en admettant de l'eau distillée (dans le ballon d'homogénéisation on doit voir un brouillard intense) et en minutant le temps nécessaire pour pulvériser une quantité connue d'eau. Après égoutage admettre la solution à doser, en manoeuvrant en circuit fermé, vérifier la pression des gaz, commencer la pose, qui est 1mn30 sec.; ensuite retirer le flacon, laisser s'écouler les dernières gouttes, rincer à l'eau distillée, jusqu'à ce que la flamme soit redevenue incolore, laisser égoutter ... nouvelle pose...

### III - LES PLAQUES ET LEUR TRAITEMENT

-----

Le choix d'une plaque pour le travail envisagé était délicat, les raies, étant distribuées sur une large bande spectrale, il est difficile d'avoir une bonne sensibilité, bien répartie, d'autre part le phénomène étant peu lumineux, nécessité de plaques rapides. Après bien des essais (limités par notre format) nous avons adopté les plaques GEVAERT, type Scientia 67 A 50, leur rapidité est très suffisante ( $30^\circ$  Sch) sensibilité de 2300 à 5000 Å, avec un gamma maximum de 3,5, pour un pouvoir de résolution de 95 traits /mm.

Ces plaques sont développées dans le révélateur G215  
3mn30 à 24-25°)

rhodol (génol..) .....	4g
SO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> anhydre .....	25g
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> anhydre .....	10g
BrK .....	0,5g
H <sub>2</sub> O Q.S.P. ....	1000cc

rinçage à l'eau et fixage dans une solution de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> à 250g/litre, pendant 15 mn, ensuite lavage à l'eau courante pendant 20mn. Les plaques sont séchées à l'air à l'abri des poussières.

Les bains de développement ne servent qu'une fois.

Chaque plaque contient 4 clichés correspondant à 4 solutions différentes chaque cliché est formé de 6 bandes correspondants aux échelons des secteurs.

#### INTERPRETATION DES PLAQUES, LES CALCULS

Les plaques sont lues avec un densitomètre photo-électrique fabriqué par la S.G.O. à Paris. Les raies suivantes sont utilisées:  
Fig. 7.

Eléments	Longueur d'onde	Etalon interne	Interval de concentrations en %/cc	Interval en M.E.% (bases échangeables)	Interval en M.E. % (bases totales).
K	4044	Co 4121,3	50 à 2000	0,04 à 1,5	0,14 à 5,8
Mn	4034	Co 4121,3		5 à 100ppm	
Na	3302	Co 3433	100 à 4000	0,13 à 5,21	0,5 à 18,6
Mg	2852	Co 3040	100 à 10000	0,25 à 25	0,9 à 89

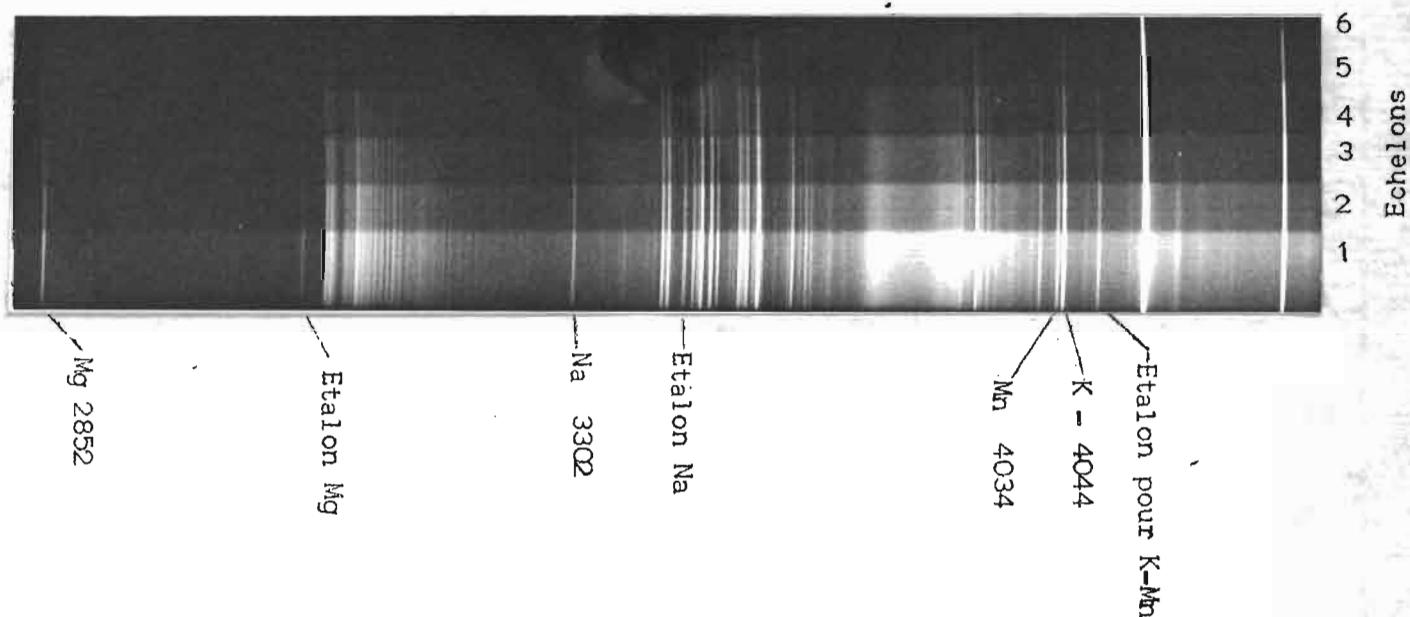


Fig. 7

Dans nos dosages nous n'avons pas cherché à obtenir une grande sensibilité, qui aurait été un handicap, mais un interval de concentrations important afin d'éviter de fréquentes dilutions, qui obligent à multiplier par des coefficients importants. La limite de départ choisie est suffisante pour l'interprétation agronomique.

Les courbes étalons sont construites pour chaque échelon, avec en ordonnées les rapports raie de l'élément/raie étalon cobalt, en abscisse les concentrations, de cette façon les indications pour chaque échelon se recoupent, permettant une évaluation continue des concentrations. Lors de la lecture des plaques, pour chaque élément la raie est lue à tous les échelons.

#### IV - DISCUSSION DES RESULTATS

-----

Les points qui ont servis pour la construction des courbes sont la moyenne de 4 à 5 déterminations successives, ces valeurs servent également au calcul de la précision sur une mesure et au coefficient de variation.

$$1 - \sigma = \sqrt{\frac{E(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$
$$2 - \sigma\% = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{x}}$$

Le calcul du coefficient de variation sur un petit nombre de mesures représente les conditions les moins favorables, mais il est plus parlant quant au comportement de la méthode au point de vue de la dispersion.

Comme pour beaucoup d'auteurs, l'erreur moyenne la plus élevée est obtenue pour le magnésium, elle reste cependant (pour la moyenne de 3 mesures) légèrement inférieure à celle observée par CHOLAK et HUBBARD (1) (7,6 %).

#### Explications concernant les courbes de dosage.

Potassium : (à 4044 Å)  
en ordonnées : intensité raie à 4044/intensité raie Etalon Co  
en abcisses : à partir du bas :  
gammas cc de K  
milli-équivalents % de bases échangeables  
" % de bases totales.

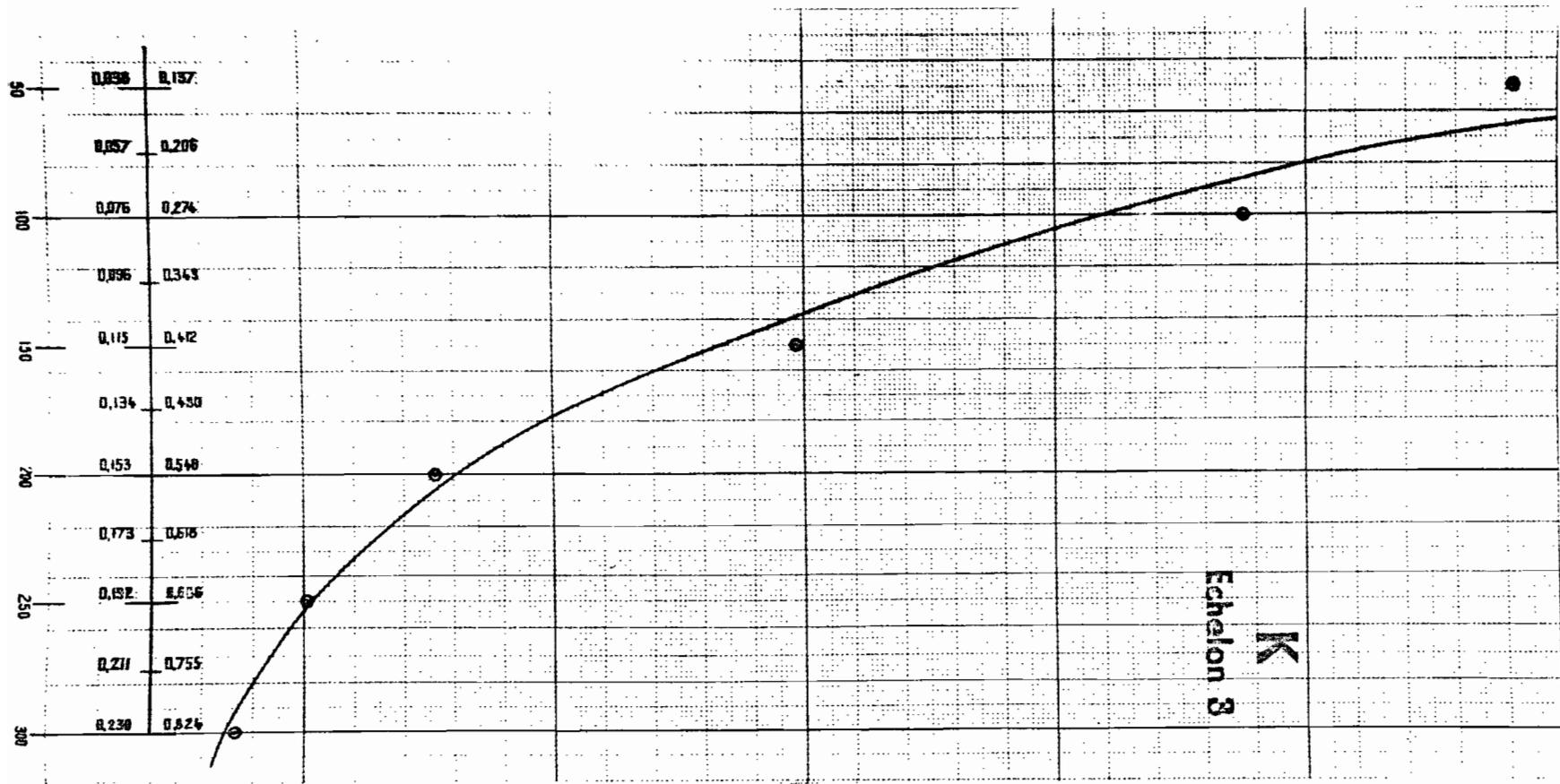
même chose pour Na et Mg

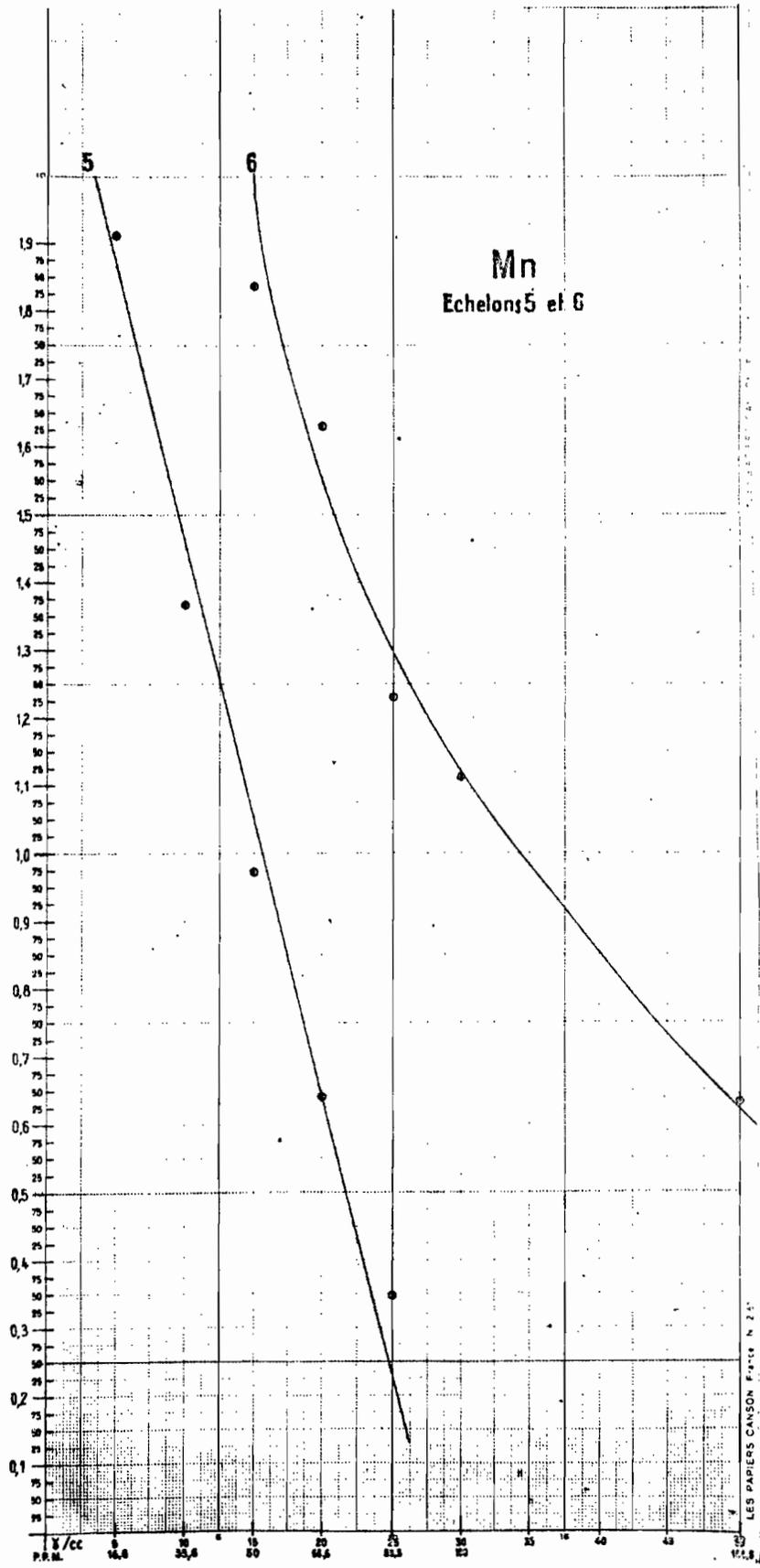
#### Manganèse (à 4034)

en ordonnées : intensité raie à 4034/intensité raie Etalon Co  
en abcisses ; à partir du bas

gammas cc de Mn  
parties par million

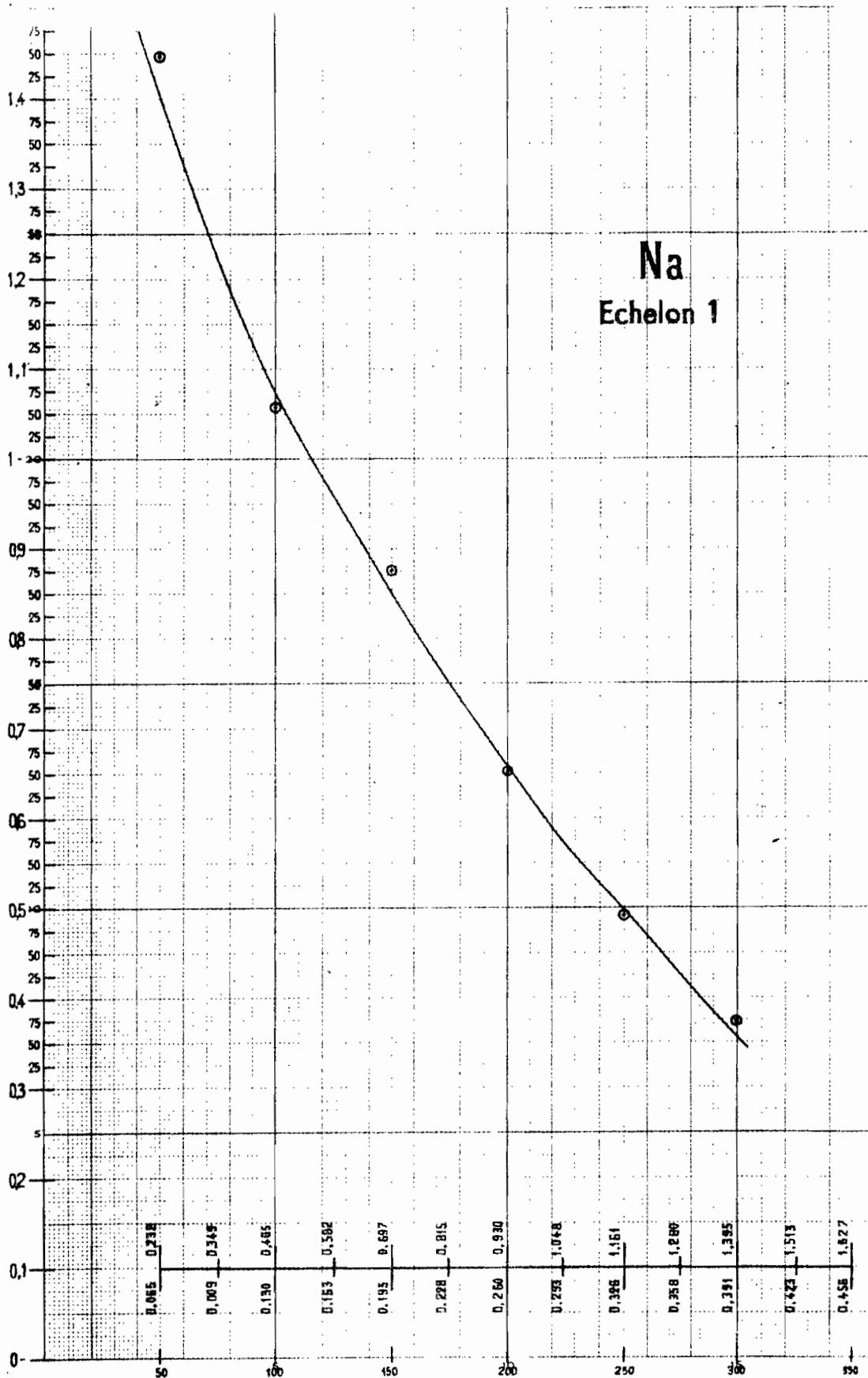
Potassium mis en $\gamma$	Trouvé en $\gamma$					Ecart Maxi. en $\gamma$	Moyenne en $\gamma$	$\sigma$ %	Erreur relative % sur 3 ou 4 mesures
	1	2	3	4	5				
100	100	102	100	98		2	100	1,6	0
150	146	140	140	160		10	146	6,6	2,6
200	214	182	190	196		18	195	7,3	2,5
1000	950	1090	1120	1010		120	1042	9,1	4,2
Sodium									
mis en $\gamma$									
100	86	104	118	101		18	102	16,4	2
200	208	206	196	185		15	198	5,3	1
300	286	316	250	288		50	285	10,6	5
1000	1030	1015	970	1050		50	1016	4,2	1,6
Magnesium									
mis en $\gamma$									
100	110	105	85	100		15	100	10,8	0
250	275	250	265	260		25	262	6,8	4,8
500	515	485	550			50	516	7,6	3
1000	1130	1000	1060			130	1063	10	6,3
Manganèse									
mis en p.p.m.									
10	11	9	12,5	11,8	10	2,5	10,8	18	8
20	19	20	19	21		1	19,7	1,8	1,5
50	52	47	49			3	49	5,4	2



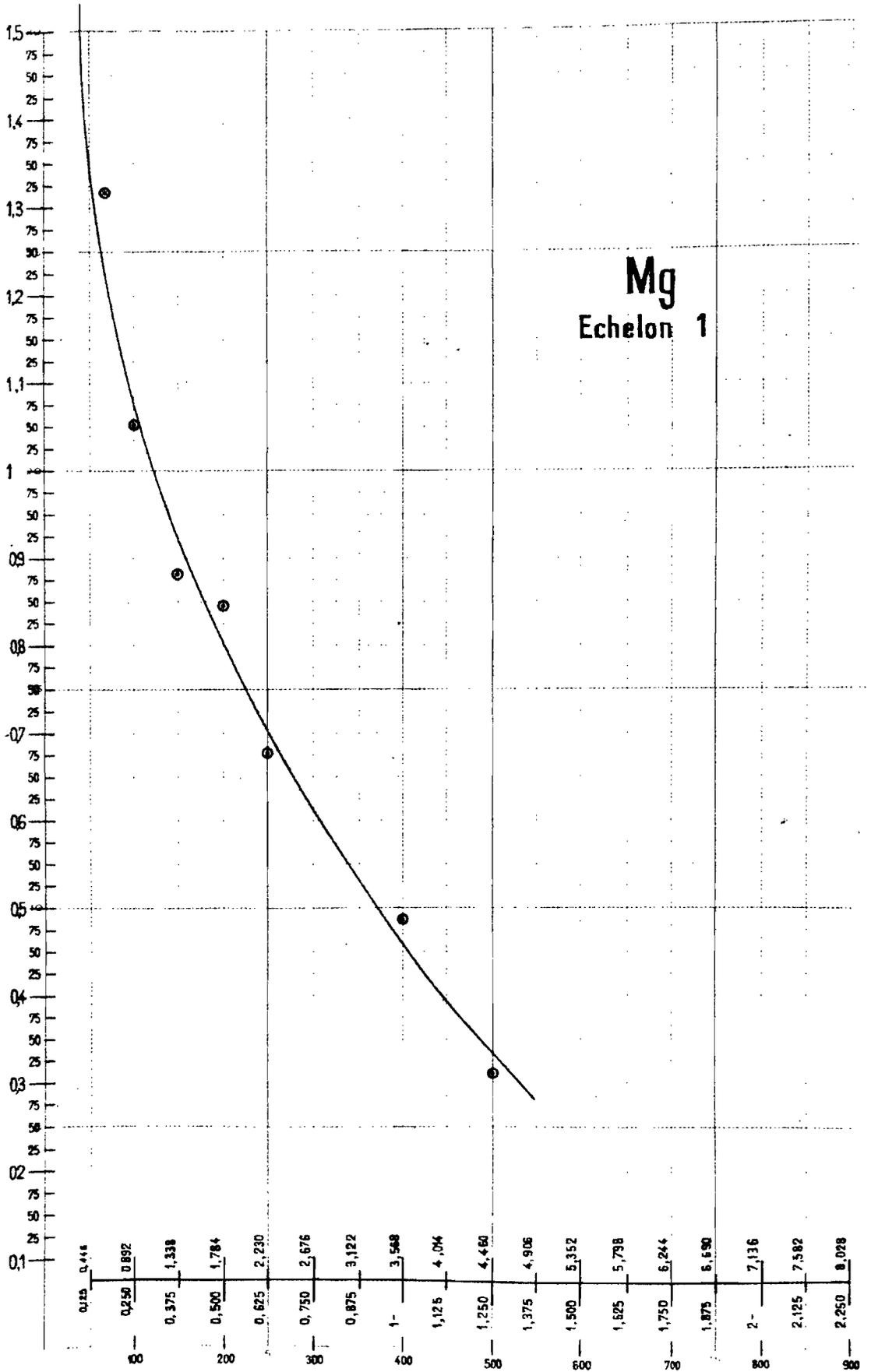


LES PAPIERS CANSON F-100 N 25

# Na Echelon 1



# Mg Echelon 1



TECHNIQUE APPLIQUEE AU DOSAGE DE K, Na, Mg, Mn  
DANS LES EXTRAITS DE SOLS

-----

a) Les bases "totales" agronomiques

15 g. de terre, préalablement séchée à l'étuve, sont additionnés de 40 cc d'acide nitrique pur, densité 1,33 et maintenus à l'ébullition, sur bain de sable pendant 5 heures ; les extraits sont filtrés dans des fioles jaugées de 250 cc la terre entraînée est lavée sur filtre avec de l'acide  $\text{NO}_3\text{H}$  au 1/10ème. Après homogénéisation, une aliquote correspondant à 1 g de terre est prélevée pour le dosage du phosphore total ; le restant, transvasé en bécher de 600 cc est additionné de 2 cc d'eau Oxygénée à 110 volumes, les hydroxydes sont éliminés par double précipitations à l'ammoniaque (pH 7) les filtrats sont amenés à sec dans les béchers, les sels ammoniacaux sont détruits par l'eau régale bouillante, les dernières traces de celle ci éliminées, le résidu sec est repris par un peu d'eau, et transvasé dans des capsules de silice, on porte à nouveau à sec, on traite au four à  $500^\circ$  (le temps de la montée en  $t^\circ$ ) après refroidissement on reprend par exactement 5 cc d' $\text{NO}_3\text{H}$  pur, on laisse en contact 1 heure sous verre de montre, on ajoute ensuite 10 cc d' $\text{H}_2\text{O}$  distil. exactement mesurés ; on nettoye bien les parois et le fond de la capsule avec un agitateur à bout de caoutchouc et on transvase, en filtrant, dans des petits flacons en polyéthylène, le volume transvasé à une concentration par cc correspondant à l'attaque de 14 g de terre (15 g moins 1 g pour le P205), le volume du filtrat est mesuré avant l'addition du cobalt (volume ~~=~~ 13 cc).

b) Les bases échangeables

50 g de terre séchée à l'air sont mélangés à 40 g de sable lavé aux acides (pour favoriser la percolation) et mis dans des béchers de 250 cc, avec 150 cc de solution d'acétate d'ammonium, normal, à pH 7, on laisse en contact 2 h, en agitant de temps à autre ; on fait passer sur filtre en entraînant toute la terre et on percole avec de l'acétate d'ammonium un volume total d'environ 500 - 600 cc ; les percolats sont évaporés presque

à sec, sur bain de sable, transvasés quantitativement en capsules de silice, évaporés à sec et calcinés au four à 550-600° ; les résidus en capsules sont repris, par exactement 5 cc d' $\text{NO}_3\text{H}$  pur, on laisse en contact 2 h, sous verre de montre, on ajoute 10 cc d'eau distillée, on nettoie bien les parois et le fond de la capsule avec un agitateur à bout de caoutchouc, on tranvase en filtrant dans des petits flacons, comme pour les bases totales. Après avoir mesuré le volume on ajoute la solution de cobalt.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

-----

- 1     JACOB CHOLAK and DONALD HUBBARD Spectrochemical Analysis With  
       the Air - acétylène Flamme  
       Industrial and ENGINEERING CHEMISTRY Vol 16 N° 12  
       Décembre 1944
  
- 2     MITCHELL (R.L.) The Spectrographic analysis of Soils  
       Plants and Related materials.  
       Commonwealth Bureau of Soils. Technical Communication  
       N° 44 (England 1956)
  
- 3     MAVRODINEANU et H. BOITEUX  
       L'analyse Spectrale Quantitative par la flamme. Publication  
       de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique  
       Outre-Mer PARIS - 1954.
  
- 4     PINTA M.  
       Contribution à l'Etude des Spectres de flamme, application  
       analytiques - Thèse, faculté des Sciences, PARIS 1952.
  
- 5     CARRICABURU P.  
       Décharges à courant continu dans les flammes, et applications  
       à l'analyse spectrale.
  
- 6     Mme DEBRAS - GUEDON et I. VOINOVITCH  
       Analyse des minerais de fer par spectrophotométrie de flamme  
       Chim. Analyti. Vol 43 N° 6 - 1961 - 267 - 275
  
- 7     COULOMBEAU et Mme MAIRE  
       Dosage du Magnesium dans les laitiers et scories par spectro-  
       photométrie de flamme - Chim. Analyti. Vol. 41 - N° 1  
       1959 3 - II
  
- 8     C. MESBAH Etude des possibilités de l'analyse spectrale des  
       ciments dans le visible et l'ultra violet  
       Bull. Soc. Fr Cer. N° 51 Avril-Juin 1961 121 - 140.
  
- 9     LUNDE GÅRDH  
       Leaf analysis - Hilger publication 1951 - London
  
- 10    SUSINI J.  
       Dosage spectrographique du Cuivre dans les Sols les Végétaux  
       et les Tissus animaux - Publication IRCAM - YAOUNDE - Cameroun

LISTE DU MATERIEL PRINCIPAL, AVEC ADRESSE DES FABRICANTS

(Prix approximatifs en Nov. 58 taxes incluses)  
( en Francs Français )

- Spectrographe UV 30

Société Générale d'Optique, 76, Bld. de la Villette, PARIS  
Complet, avec banc d'optique et optique de focalisation, mais  
sans porte electrodes, avec secteur tournant ..... 1.000.000 F

- Densitomètre, Photo-Electrique

Avec transformateur et Galvanomètre SEFRAM ..... 650.000 F

- Un Brûleur, pulverisateur

Fabriqué par les Ets. BEAUDOUIN, 1 à 3, Rue Rataud  
PARIS ..... 20.000 F

- 1 Groupe Compresseur d'Air , "Acti" ..... 80.000 F

-----  
1.750.000 F