

NOTE TECHNIQUE

Electrode ionique sensible aux ions calcium. Sa fabrication, son utilisation dans les eaux et les suspensions de sol

J. SUSINI

UR B12, Mission ORSTOM, 18, avenue Charles-Nicolle, 1002 Tunis-Belvédère Tunisie

RÉSUMÉ

Cette note présente les diverses phases de la construction, à un faible coût, d'une électrode ionique spécifique de l'ion calcium à base d'un composé organophosphoré : le di 4 (1, 1, 3, 3 tétraméthylbutyl) phénylphosphorique acide, dont la synthèse est décrite de façon détaillée. Ses performances ont été testées dans les eaux, les extraits de sols et dans un monolithe.

MOTS-CLÉS : Electrode ionique — Activité — Complexation constante — Effet de suspension — Salure.

ABSTRACT

A IONIC ELECTRODE SENSITIVE TO THE CALCIUM IONS. ITS MANUFACTURE AND ITS USE IN WATERS AND SOIL SUSPENSIONS

This paper shows the different phases of the manufacture, at little cost, of a ionic electrode specific of the calcium ion and based on an organophosphorous compound : di 4 (1, 1, 3, 3 tetramethylbutyl) phenylphosphoric acid whose synthesis is described in detail. Its efficiency was tested in waters, soil extracts and in a monolith.

KEY WORDS : Ionic electrode — Activity — Constant complexation — Suspension effect — Salinity.

INTRODUCTION

Une électrode « sensible » aux ions calcium présente un grand intérêt du fait qu'elle permet la détermination d'un élément important et constant se trouvant dans les eaux et les terres. Cependant, il faut avoir présent à l'esprit que si l'appareillage de mesure est comparable à celui utilisé pour les autres électrodes « spécifiques », sa manipulation, sa mise en œuvre et surtout l'interprétation des résultats demeurent délicats.

De même que toutes les autres électrodes, l'électrode Calcium est indicatrice de l'activité de l'ion, cependant plus que pour les autres éléments, les sels habituels de calcium des sols et des eaux sont caractérisés par des coefficients d'activité assez faibles, ils seront de ce fait

très sensibles à la force ionique du milieu. Ce qui pourrait être une complication dans l'utilisation à des fins analytiques s'il n'existait pas une élégante méthode, dite de « complexation constante » qui permet d'obtenir le *Ca total* dans des conditions satisfaisantes. Il est ainsi possible de mesurer pour un extrait de sol ou une eau, la quantité ionisée et la quantité totale. Comme les autres électrodes spécifiques, elle est l'instrument de choix pour des études d'évolution, ou de contrôle suivi.

Nous nous promettons de l'utiliser, associée à d'autres électrodes ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ et $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) dans un ensemble automatique devant suivre les eaux de drainage de périmètres irrigués en Tunisie.

Ultérieurement nous envisageons de tenter son emploi dans le sol, pour la zone qui intéresse la culture (60 cm),

mais dans ce cas nous nous heurtons au très petit nombre d'informations, tout particulièrement sur les techniques d'implantation.

1. HISTORIQUE - PRINCIPE

La réalisation de cette électrode est une application des travaux menés depuis longtemps sur l'emploi de liquides donnant des complexes les plus spécifiques possibles avec le calcium, cela à des fins d'extraction.

Partant de cette idée, ROSS (1967) pensa utiliser les esters phosphoriques (Didecylphosphate DOP), les composés des phosphates et des polyphosphates étant connus comme donnant des composés stables avec le calcium, moins avec le sodium et le magnésium. Effectivement, les diesters, ou mono esters avec des chaînes en C₈-C₁₆ donnèrent associées à un solvant approprié une bonne sélectivité pour l'ion calcium. La présentation commerciale fut faite par la firme ORION, qui utilisa comme solvant le DOPP (di-n-octyl-phénylphosphonate). Il s'agissait d'une électrode « liquide », la séparation entre la solution active et le liquide inconnu étant assurée par une membrane type millipore. A côté de la gêne présentée par une telle présentation, l'électrode avait une assez forte sensibilité au pH et à plusieurs ions, notamment au sodium. Mais il s'agissait d'un progrès énorme.

Un perfectionnement important fut imaginé en 1970 par MOODY *et al.* en incluant le liquide sensible dans une membrane de chlorure de poly-vinyl, ce qui rend l'électrode plus pratique et d'une meilleure durée de vie. Des études furent également menées sur les solvants intermédiaires du produit actif et mirent en évidence son rôle important ; ainsi, le même produit, sensible au calcium, devient indifféremment sensible au calcium et au magnésium, à égalité, si à la place du di-n-octylphénylphosphonate on substitue du décan-1-ol.

Enfin les travaux récents de RUSICKA *et al.* (1973) et ceux de GRAGGS *et coll.* (1978) conduisent à un nouveau produit très performant le Bis di-4 (1.1.3.3. tétraméthyl butyl) phénylphosphate, présentant un très bon comportement vis-à-vis du pH (4,9 à 9) et une extraordinaire spécificité pour le calcium vis-à-vis du sodium, du potassium et du magnésium. Ce produit se prête très

bien à son inclusion dans une membrane de chlorure de polyvinyl, avec une bonne durée de vie.

Avec ce produit, on dispose d'un outil précieux, d'autant que sa synthèse est relativement aisée. C'est ce produit que nous avons utilisé dans nos travaux.

2. FABRICATION DE L'ÉLECTRODE

2.1. Le réactif

Le produit utilisé, qui, inclus dans une membrane de chlorure de polyvinyl, réalise un capteur sensible aux ions calcium, est un organophosphoré, le di 4 (1, 1, 3, 3 tétraméthylbutyl) phénylphosphorique acide, dont la formule théorique brute est : Ca(C⁸H¹⁷C⁶H⁴)₂ PO (O)₂ - (abréviation HDTMBPP) (1)

TABLEAU I

Caractéristiques des électrodes construites avec HDTMBPP

Détection limite pour Ca ²⁺	2,8 x 10 ⁻⁶ M
Pente par décade	30 mV
Temps de réponse (à 10 ⁻³ M de Ca)	20 secondes
Dérive à long terme	1 mV
pH pour des solutions 10 ⁻² M de Ca	4,7 à 10
Concentration en B	K = $\frac{Pot}{Ca_B}$
5 x 10 ⁻² Na ⁺	1 x 10 ⁻³
1 Na ⁺	4,7 x 10 ⁻⁶
5 x 10 ⁻² K ⁺	4,6 x 10 ⁻⁴
5 x 10 ⁻² Mg ²⁺	3,3 x 10 ⁻⁴

2.2. Sa synthèse

Il est recommandé d'avoir recours à des produits spécialement purs. Depuis quelques temps la maison Fluka commercialise quelques-uns de ces produits spécialement pour les électrodes spécifiques (il existe un catalogue).

(1) Les différents produits utilisés dans la confection des électrodes « calcium » ainsi que les solvants intermédiaires ont souvent des noms chimiques compliqués qui peuvent être libellés avec des variantes dans les différentes publications. Les abréviations utilisées ici sont les suivantes :

- HDTMBPP = bis di 4 (1, 1, 3, 3, tétraméthylbutyl) phényl-phosphorique acide
- DDP = di (n décyl) phosphate
- DOPP - n = di n octylphénylphosphonate (solvant)
- HDEHP = di - (2 étylhexyl) phosphorique acide
- HDDP = di - (n décyl) phosphorique acide
- HDOPP = di (n octylphényl) phosphorique acide

Pour les produits solides il est nécessaire de prévoir de les dessécher soigneusement dans une étuve à vide réglée à 40°, pendant au minimum 48 heures.

La synthèse, selon A. GRAGGS *et al.* (1978) est décrite en détail en annexe.

2.3. Réalisation de l'électrode

PRÉPARATION DE LA MEMBRANE (cf. annexe fig. 11)

Le principe a été imaginé par GRIFFITHS, MOODY et THOMAS et CRAGGS, MOODY et THOMAS (1974).

On utilise un anneau de verre de diamètre intérieur 25 mm, de hauteur 4 cm dont les bords sont très soigneusement rodés. Cet anneau est posé sur une glace bien plane.

Les produits nécessaires

- chlorure de polyvinyl Breon S 110/10 (BP) ou Fluka Réf. 81.392
- tétrahydrofurane pur, Fluka Réf. 87.369
- Dioctylphénylphosphonate Interchim Réf. 272.960 (Montluçon B.P. 15)

Le mode opératoire

Avant pesée, les produits solides seront soigneusement desséchés, sous vide, à 40°-50° pendant 72 heures (le chlorure de polyvinyl et le produit préparé),

— préparer dans un petit becher le mélange suivant ; 5 ml de tétrahydrofurane, ajouter en agitant régulièrement, 0,170 de chlorure de polyvinyl Breon 110 (marque BP) après dissolution 0,320 g de di-n-octylphénylphosphonate et 0,033 g de ca - HDTMBPP, bien agiter la dissolution peut être lente, attendre d'avoir un liquide parfaitement clair. Verser 2,5 ml de ce mélange dans l'anneau de verre, recouvrir avec une bonne épaisseur de papier filtre et une plaque de verre pressant le tout,

- laisser évaporer lentement 24 heures,
- ensuite décoller la membrane, ce qui se fait facilement ; celle-ci doit être parfaitement transparente et élastique, la conserver dans un bocal de verre fermé ; avec une membrane de cette dimension, nous faisons 4 électrodes.

PRÉPARATION DU CORPS DE L'ÉLECTRODE (cf. annexe fig. 12)

Pour cela, on utilise un tube de verre de 20 cm de long et 6 mm de Ø terminé par un embout de chlorure de polyvinyl gris dimension 6 × 13 mm, collé avec de l'araldite ; à l'autre extrémité un morceau de tube PVC sert de gaine-support au câble coaxial.

L'électrode interne est constituée d'un fil d'argent terminé en tire-bouchon sur lequel on a laissé déposer du

chlorure d'argent obtenu par électrolyse dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N avec un courant de 4 mA - 2 Volts pendant 20 minutes. Après un bon rinçage elle est conservée dans un flacon avec de l'eau distillée saturée par du chlorure d'argent.

Le fil d'argent ainsi préparé est soudé directement à l'âme d'un câble coaxial de Ø 5 mm.

La membrane fabriquée avec l'anneau est découpée en 4 cadrans, chacun étant susceptible de couvrir la surface du tube de chlorure de polyvinyl. La tranche du tube PVC est abondamment recouverte d'une solution de chlorure de polyvinyl (Breon 110 à 30 mg/ml dans le tétrahydrofurane) ; le morceau de membrane est posé et collé par ce mélange ; on laisse sécher 24 heures.

Remplir l'extrémité du tube clos par la membrane avec quelques centimètres cubes de solution 0,1 M de chlorure de calcium, bien prendre soin qu'aucune bulle ne soit emprisonnée. Introduire le fil d'argent et régler la position de telle façon que la partie où il y a le dépôt de AgCl soit immergée.

L'électrode ainsi fabriquée peut être conservée suspendue dans une chambre saturée de l'humidité produite par une solution de référence (CRAGGS *et al.*, 1977).

Remarque : Le problème posé par la référence interne est de grande importance ; le manque de stabilité provient souvent de ce paramètre ; il faut donc y apporter beaucoup d'attention ; aussi depuis quelques temps, on s'oriente vers des contacts solides, supprimant la solution intérieure : mélange de poudres de graphite et de Téflon, directement au contact de la membrane le fil d'argent étant appuyé sur ce mélange (HULANICKI *et al.*, 1976).

3. ETALONNAGE DE L'ÉLECTRODE

3.1. L'électrode de référence

Élément très important de la chaîne de mesure (de sa stabilité dépend la constance et la reproductibilité des mesures), elle doit être soigneusement choisie et utilisée.

Ne pas perdre de vue que l'électrode de référence peut être le siège de phénomènes, notamment au niveau du potentiel de jonction, qui peuvent être reportés comme venant de l'électrode de mesure (présence de certains colloïdes, selon GOVINGTON, 1983).

L'électrode que nous utilisons est du type calomel/KCl saturé, avec très fin poreux d'amiante.

3.2. Préparation des gammes étalon et établissement des courbes de réponse

La zone de concentration choisie s'étend jusqu'à 10 mé/l de Ca²⁺. Les solutions sont réalisées avec du chlorure de calcium pur, ou, mieux, du nitrate de cal-

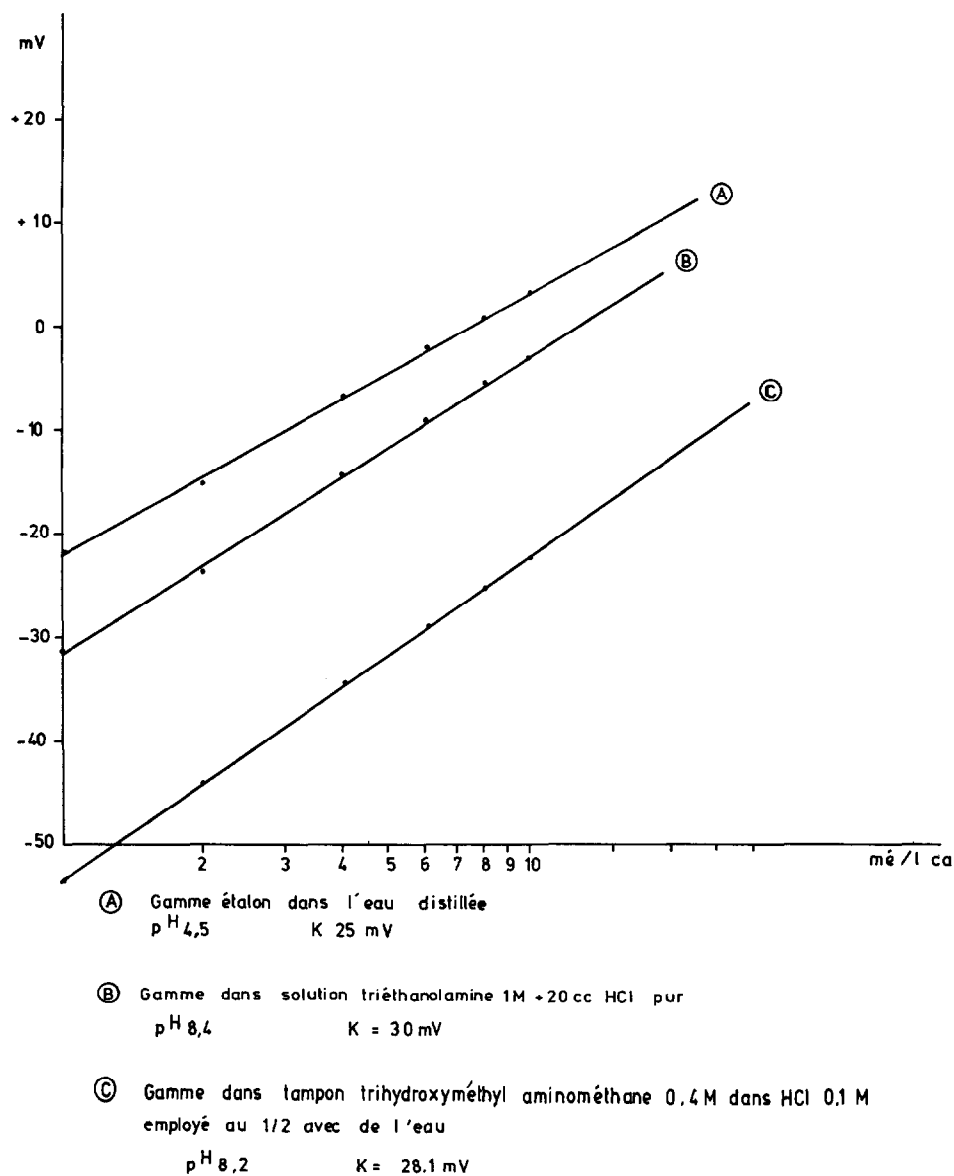


FIG. 1. — Courbes de réponse de l'électrode dans différents milieux

cium, la dissolution se faisant dans un milieu tamponné en pH et en force ionique. Nous avons utilisé une solution 0,2 M de trihydroxyméthylaminométhane dans l'acide chlorhydrique 0,1 M (le pH est 8,3 et la force ionique 0,1 M à 25°).

Dans le tampon, la stabilisation des mesures est rapide, quelques dizaines de secondes ; dans l'eau distillée le temps de stabilisation est plus long, mais ensuite

la valeur est stable ; la pente de la courbe est plus faible (25 mV au lieu de 28 mV) pour le tampon.

Une courbe a été faite également en milieu triéthanolamine à pH 8,4 (triéthanolamine 1M + 20 ml HCl) c'est dans ce tampon que la pente est la plus forte : 30 mV (courbe B, fig. 2).

Remarque : Pour la détermination des courbes étalon, nous n'avons pas cherché à maintenir une température rigoureuse-

ment constante, il s'agissait dans ce travail de dégager les grandes lignes du comportement de cette électrode. Toutefois il faut remarquer que l'influence de la température devient assez grande dans les basses températures (< à 15°) peut-être du fait de modifications de la structure de la membrane.

3.3. Comportement vis-à-vis des interférences principales

Les électrodes construites étant principalement destinées à suivre des eaux d'irrigation et de drainage et à être mises dans des sols, les ions les plus rencontrés sont le sodium, le potassium, le magnésium.

Les essais sont faits en milieu tamponné pour la force ionique et le pH (Tris 0,2 M + H Cl 0,1 N). Le sodium est amené sous forme de solution de chlorure, de même que le potassium et le magnésium.

TABLEAU II
Potentiels de l'électrode calomel/KCl saturé en fonction de la température

°C	KCl	0,1 N	SATURE
18°		+ 338 m V	+ 250,9 m V
20		+ 337,8	+ 248,8
25		+ 337,1	+ 245,8
30			+ 241,1
40			+ 234,3
50			+ 227,2
60			+ 219,9

TABLEAU III
Les essais

essais								
	mé/l	1	2		3	1	2	
	- 129	-		milieu tampon fig. 1 (courbe C)				dans l'eau distillée fig. 1 (courbe A) pente 24,1 mV
1	- 55,1	- 54,5	- 54,2		- 47,3	- 47,9	- 48,2	
2	- 46,7		- 45,4		- 40,5	- 39,9		
4	- 37,6		- 36,7		- 32,7	- 32,2	- 32,6	
6	- 32,7		- 31,7		- 28,2	- 27,3	- 28	
8	- 29,4		- 28,2		- 25,6	- 24,6		
10	- 26,3	- 26,3	- 25,4		- 23,2	- 22,3	- 23,6	

Dans tous les cas, la stabilité est obtenue dans un temps inférieur à la minute. Les quantités d'ions interférents s'additionnent ; ainsi dans la 5^e solution il y a pour 2,68 mé/l d'ion Ca présent, 100 mé/l de Na,

100 mé/l de K et 100 mé/l de Mg, soit sensiblement 50 fois plus.

Les résultats montrent la remarquable sélectivité pour le calcium de cette électrode.

TABLEAU IV
Interférence des ions principaux

Ca++ mé/l réels	Na		K		Mg	
	Na+ mé/l présents	Ca++ trouvés	K+ mé/l présents	Ca++ trouvés	Mg++ mé/l présents	Ca++ trouvés
3,64	20	3,60	20	3,60	+ 20	3,70
3,32	40	3,30	40	3,20	40	3,30
3,08	60	3,08	60	2,90	60	3,05
2,84	80	2,80	80	2,70	80	2,80
2,68	100	2,60	100	2,55	100	

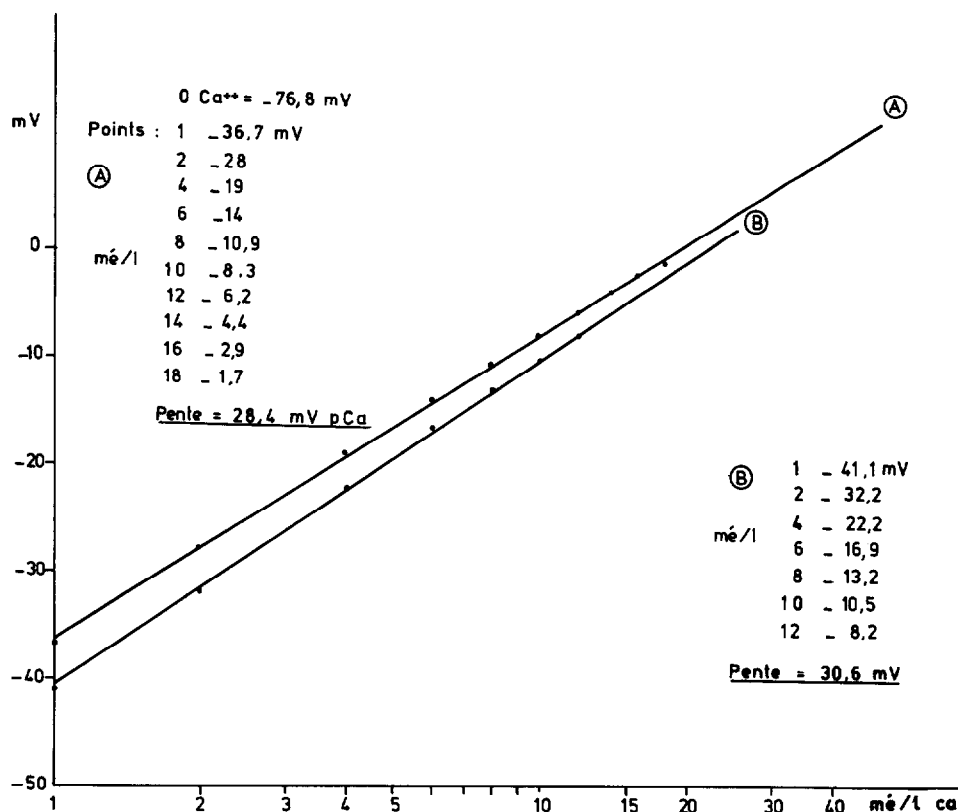


FIG. 2. — Courbes de réponse en milieu tamponné à pH 8,4. Milieu : 10 cc solution triethanolamine (1 M amené à pH 8,4 avec 20 cc HCl pur) complété à 40 cm³

4. APPLICATIONS DE L'ÉLECTRODE

4.1. Mesures dans les eaux et les extraits de sols

Ces deux types de solutions sont caractérisés par la grande diversité de leur composition, et par conséquent des forces ioniques, c'est là le grand problème posé dans l'emploi des électrodes ioniques qui sont *déetectrices de l'activité*. On est peu habitué à manier cette information, certes de grande valeur mais qui prend surtout son sens en la confrontant à la concentration totale de l'élément. Ceci est d'autant plus important que dans le cas du calcium, les différentes formes des composés sont plus sensibles que d'autres éléments à la force ionique, comme le montre la figure 3.

La difficulté de la détermination de la concentration totale avec l'électrode a été élégamment surmontée grâce à la technique préconisée par HULANICKI et TROJANOWICZ (1974) dite de « complexation constante » qui donne d'excellents résultats si l'on se maintient dans la zone 1 à 40 mé/l de Ca²⁺. Selon ce procédé, on obtient aisément *la valeur du calcium total* ; ainsi l'emploi de l'électrode permet d'exprimer deux *valeurs* pour une

solution : *le calcium « actif »* et *le calcium total*.

DÉTAIL DE LA TECHNIQUE EMPLOYÉE

Composition du tampon de complexation constante.

40,4 g de nitrate de potassium

3,6 g de sel de sodium de l'acide iminodiacétique

On peut utiliser de l'acide iminodiacétique (2,66 g), mais il faut ajouter 0,5 de NaOH.

160 ml d'acétylacétone en solution 0,5 M (8,25 ml d'acétylacétone pur)

1 ml d'ammoniaque 10 M (1,8 ml d'ammoniaque pur concentré)

1,07 g de chlorure d'ammonium.

Dissoudre et compléter à 1000 ml.

Pour l'emploi, 1 partie de tampon + 1 partie de solution à doser. La courbe étalon donnera au mieux des valeurs de 1 à 16 mé/l de Ca, elle sera établie en ajoutant, à un mélange tampon-eau (1 : 1) des quantités croissantes de solution concentrée d'ion calcium (solution concentrée de manière à ne pas trop faire varier le volume total).

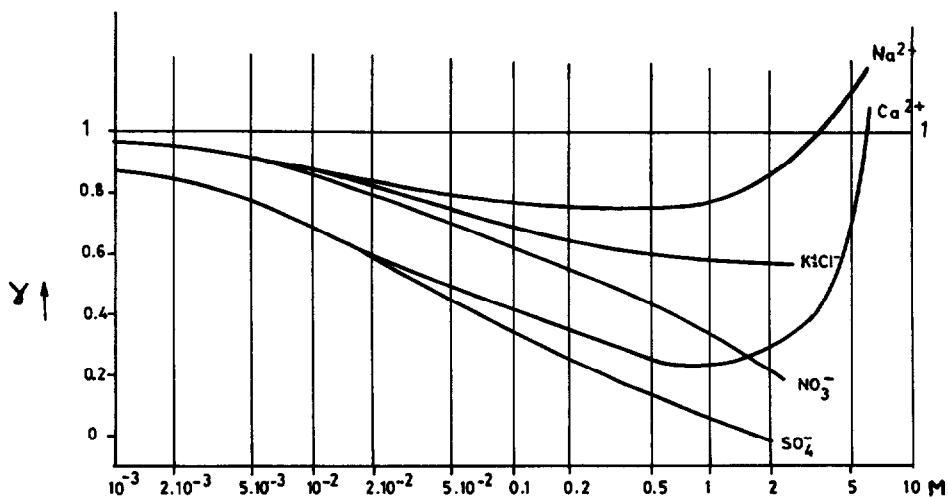


FIG. 3. — Variations des coefficients d'activité de quelques ions en fonction de la force ionique

Les courbes ont un coefficient de pente un peu inférieur à l'habituel, par contre ce tampon confère une grande stabilité aux mesures : mise en équilibre dans un temps souvent inférieur à la minute, avec des fluc-

tuations de $\pm 0,1$ mV en 2 minutes. D'autre part la sensibilité de l'électrode à l'agitation disparaît complètement (figure 4 courbes A et B).

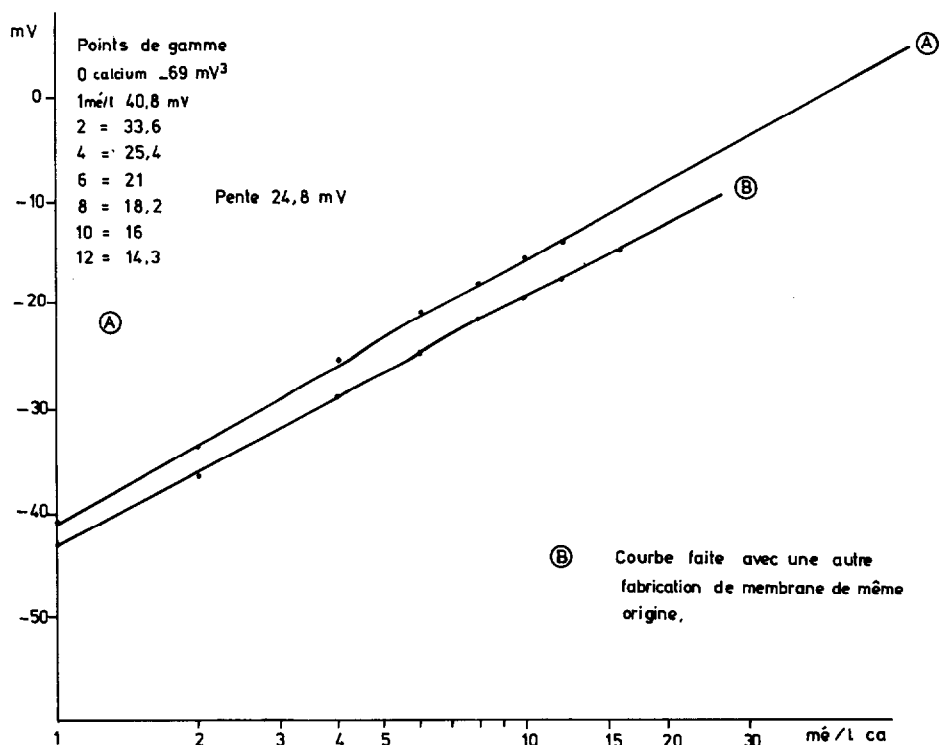


FIG. 4. — Courbe d'étalonnage en milieu tampon de « complexation constante » (eau-tampon 1 : 1 — pH du tampon 8.5)

CAS PARTICULIER DES SUSPENSIONS DE SOLS, DITS « EXTRAITS » DE SOLS

Pour une mesure de la salure contenue dans les sols, la méthode suivante est largement utilisée : à une partie de terre, séchée à l'air, broyée et tamisée à 2 mm, on ajoute 2 parties d'eau distillée, agitation 1 heure, repos 1 heure, puis mesure, soit sur la suspension éclaircie après dépôt, soit après centrifugation. Il est important que l'électrode de référence ne se trouve pas dans

la suspension, pour éviter le phénomène, signalé par différents auteurs (1) et connu sous le nom d'« effet de suspension » (fig. 5) ; dans ce cas, les mesures peuvent être très éloignées de la réalité par le fait que les charges des colloïdes du sol ralentissent les vitesses de transport des ions K^+ provenant de l'électrode de référence (Cl K) et modifient le potentiel de diffusion ; le même phénomène est signalé dans les mesures de pH et peut provoquer des différences de 1 à 2 unités.

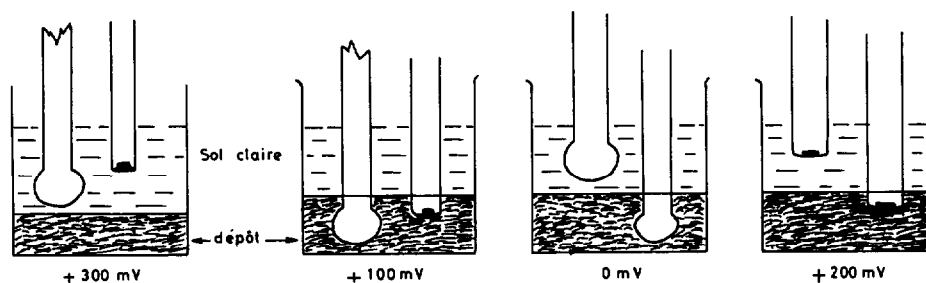


FIG. 5. — Influence de la disposition des électrodes dans une suspension de terre dans l'eau : variation du signal en millivolts pour une même suspension (d'après R. BATES, 1973)

Ce phénomène affecte de même les mesures faites avec un électrode sensible aux ions sodium. Cet effet a tendance à décroître avec l'abaissement de la concentration de la solution saline du pont de liaison de l'électrode de référence ; il peut être nécessaire dans des montages de déterminer la concentration conduisant au moins fort potentiel.

Une technique possible permet de tourner cette difficulté, c'est en employant 2 électrodes indicatrices et un double amplificateur différentiel.

Les mesures faites en prenant les précautions énoncées plus haut, vont permettre en rapportant les chiffres sur une courbe étalon effectuée dans de l'eau, de connaître le calcium ionique.

TABLEAU V
Résultats sur sols salés légèrement gypseux de Tunisie. Extraction sol-eau 1/2

Conductivité	(1) Résultats Analyse Classique mé %	(2) Résultats Mesure Ca "actif" mé %	(3) Mesure Ca Total mé %	$\frac{\text{Ca actif}}{\text{Ca total}} = \%$
A = 6,65 mmhos	<u>3,4</u>	2,2	<u>4,3</u>	51
B = 18 mmhos	<u>15,3</u>	6,4	<u>15,1</u>	42,4
C = 16 mmhos	<u>6,6</u>	2	<u>5,9</u>	33,9
C = 20 mmhos	<u>7,4</u>	2,6	<u>7,1</u>	36,6

(1) MODDY *et al.* (1979) ; BOWER (1961) ; PEECH (1953).

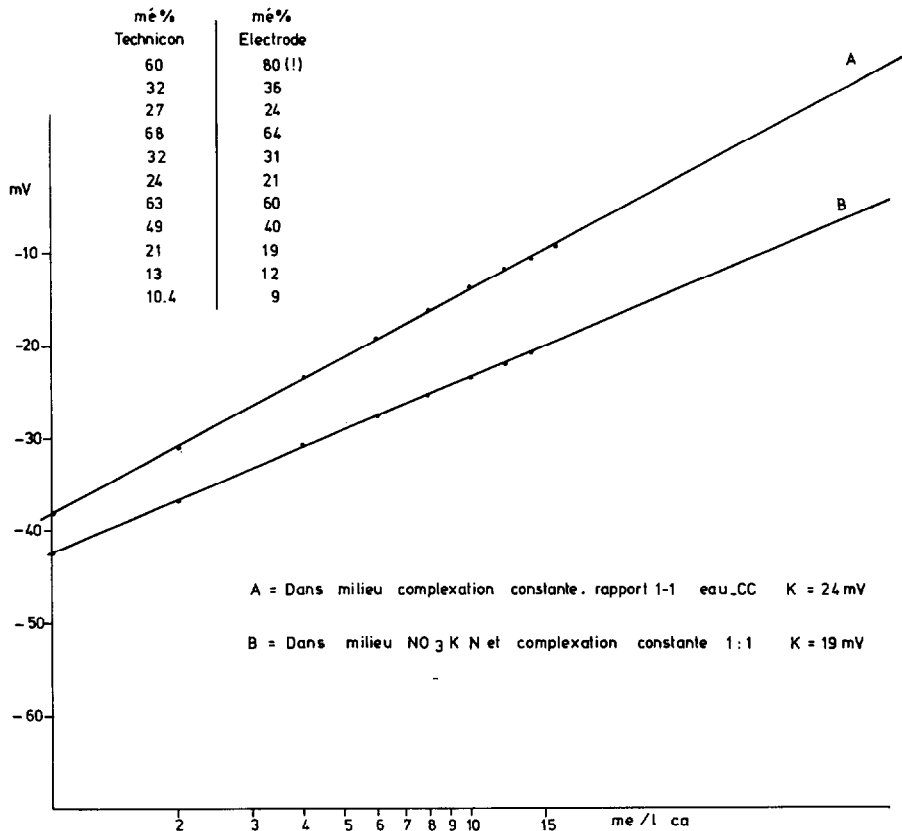


FIG. 6. — Courbe d'étalonnage en milieu tampon de « complexation constante » + eau (A), et de « complexation constante » + solution de déplacement du Calcium pour le dosage de la capacité d'échange (B). Application au dosage de Ca en milieu NO₃ K N

Cette mesure n'est pas absolument valable, les forces ioniques étant un peu différentes, pour une meilleure précision il faudrait établir une courbe étalon dans une solution de ClNa de conductivité voisine de l'échantillon.

Ensuite, le calcium total sera obtenu en faisant une mesure sur un mélange 1 : 1, échantillon-tampon.

Doivent être comparables les chiffres des colonnes 1 et 3 ; on peut voir que sauf pour l'échantillon 1, les chiffres sont de même ordre.

4.2. Essais de dosage de la capacité d'échange et du calcium échangeable

Les mesures sont réalisées dans des solutions de nitrate de potassium, utilisées comme agent de déplacement des ions calcium selon la méthode de déterminations des bases échangeables de DABIN-BRION (ORS-

TOM, Cah. sér. Pédologie), Vol. V, n° 3, 1967, p. 265). Les résultats sont lus sur une courbe d'étalonnage faite dans le même milieu en utilisant le tampon de complexation constante, dans le rapport 1 : 1.

La courbe a une pente assez faible, 19 mV, mais est régulière et très stable. Les valeurs trouvées sont comparées à celles obtenus à l'auto-analyseur ; elles sont du même ordre et laissent espérer une utilisation de cette technique très rapide (fig. 6).

Pour le dosage du calcium échangeable, les mesures sont faites sur le percolat des terres à l'acétate d'ammonium normal ajusté à pH 8,2, en utilisant le tampon de complexation constante, rapport 1 : 1 ; la pente de la courbe est bonne, 26 mV et très régulière (fig. 7).

4.3. Essais sur un monolithe de sol alluvial

Les résultats obtenus sont extraits des travaux d'une

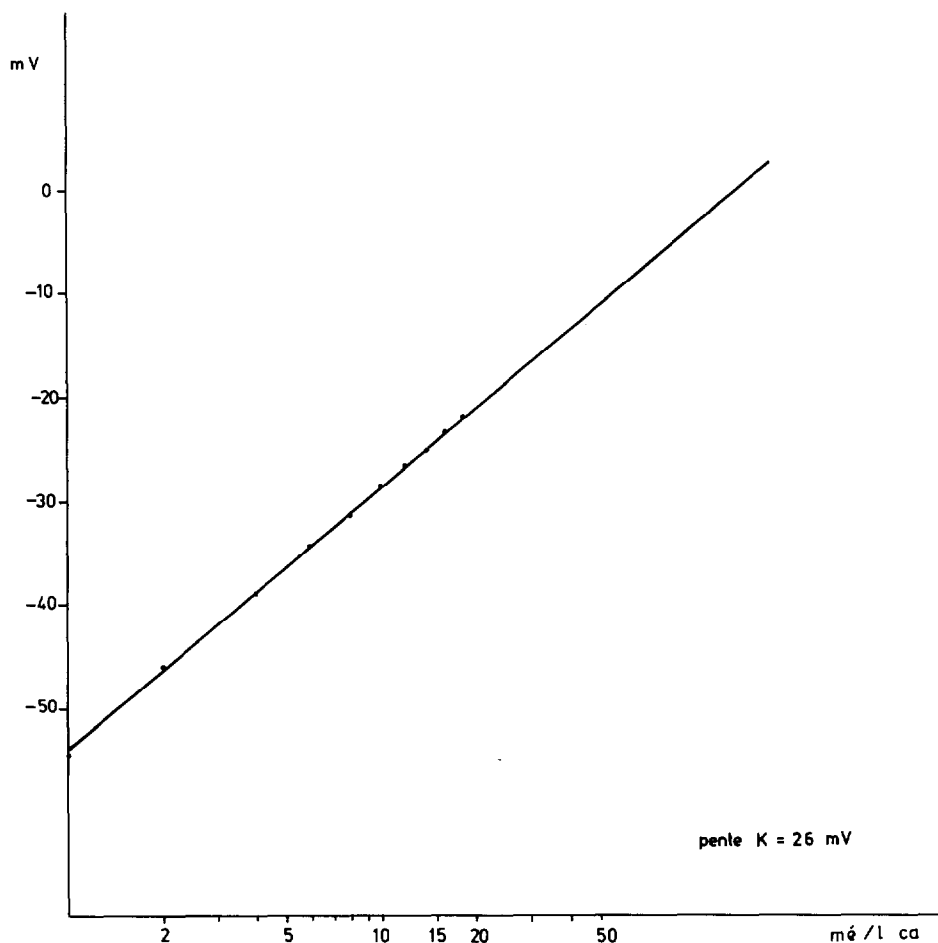


FIG. 7. — Courbe d'étalonnage en milieu tampon de « complexation constante » + acétate d'ammonium normal. Application au dosage du calcium échangeable

thèse en préparation que Mme BENZINA, ingénieur à la Direction des Sols de Tunisie, a bien voulu nous communiquer.

LE DISPOSITIF (fig. 8)

L'échantillon de sol choisi est assez argileux ; le pourcentage de saturation est de 30 %, le taux de calcium de 28,5 mé/l dans l'extrait de saturation, le sodium de 1,6 mé/l ; il renferme 11,2 % de calcaire dont 1,8 % de calcaire actif.

L'échantillon est disposé dans un entonnoir de Buchner (diamètre 100 mm, profondeur 90 mm) ; les électrodes (l'électrode calcium et la référence calomel - KCl saturé), sont enfouies dans le sol. Au départ le sol est saturé d'eau, puis on laisse la dessiccation se faire. Quand il n'y a plus de variation de poids, l'échantillon est réhumecté progressivement jusqu'à la saturation.

L'électrode mise en place, a, au préalable, été étalonnée dans l'eau distillée (fig. 8a).

Les potentiels sont lus tous les jours.

LES RÉSULTATS

Ne se trouvent cités que la partie des résultats qui intéresse la possibilité d'emploi de l'électrode dans un sol. L'examen de la figure 9 peut laisser penser, raisonnablement, que l'électrode suit la logique de la variation et réagit bien à une nouvelle réhumectation.

D'autre part, l'électrode étant périodiquement retirée du milieu pour être contrôlée (fig. 8 - B, C, D), il est intéressant de voir qu'après un mois elle n'a simplement perdu qu'un peu de sensibilité (la pente tombe à 21 mV), mais les courbes ont leur origine décalée, ce qui peut être gênant dans un essai de longue durée.

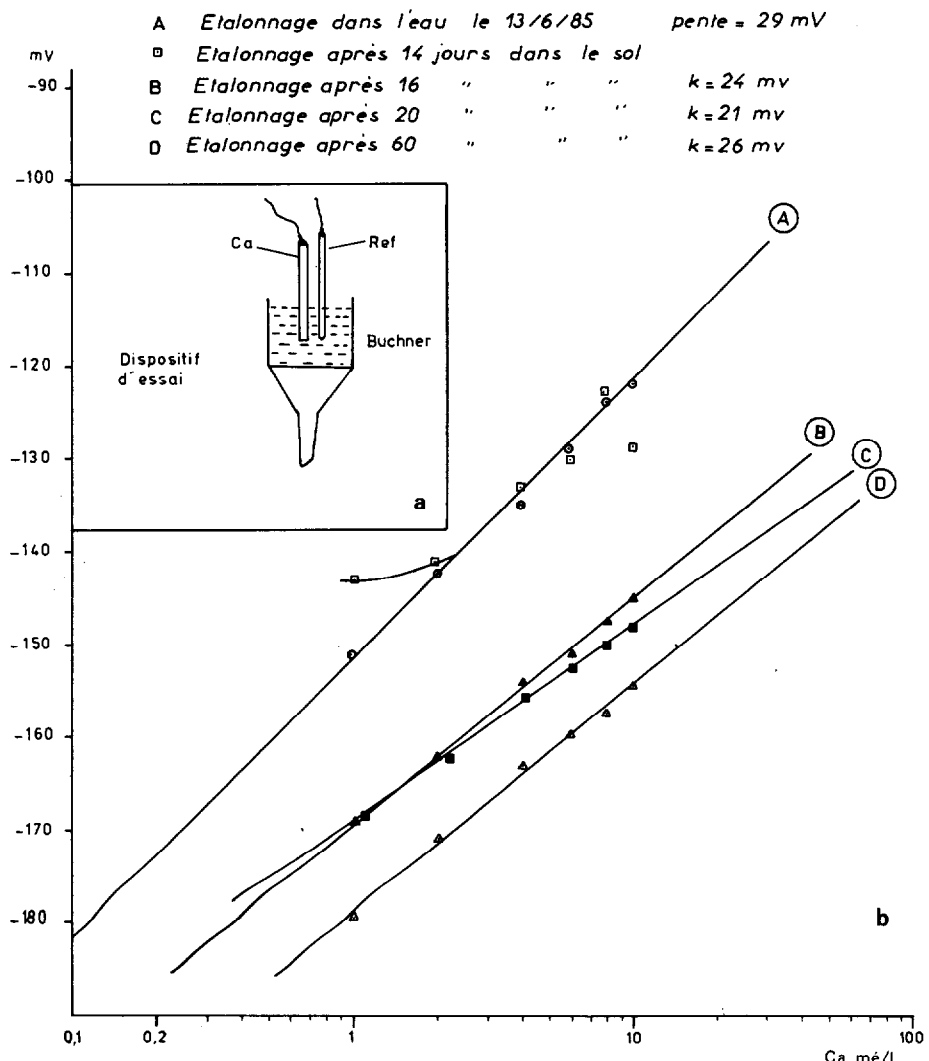


FIG 8. — 8a : Dispositif pour étudier le comportement d'une électrode calcium dans un sol. 8b : Etalonnages de l'électrode après diverses durées d'implantation dans le sol (d'après BENZINA, 1984)

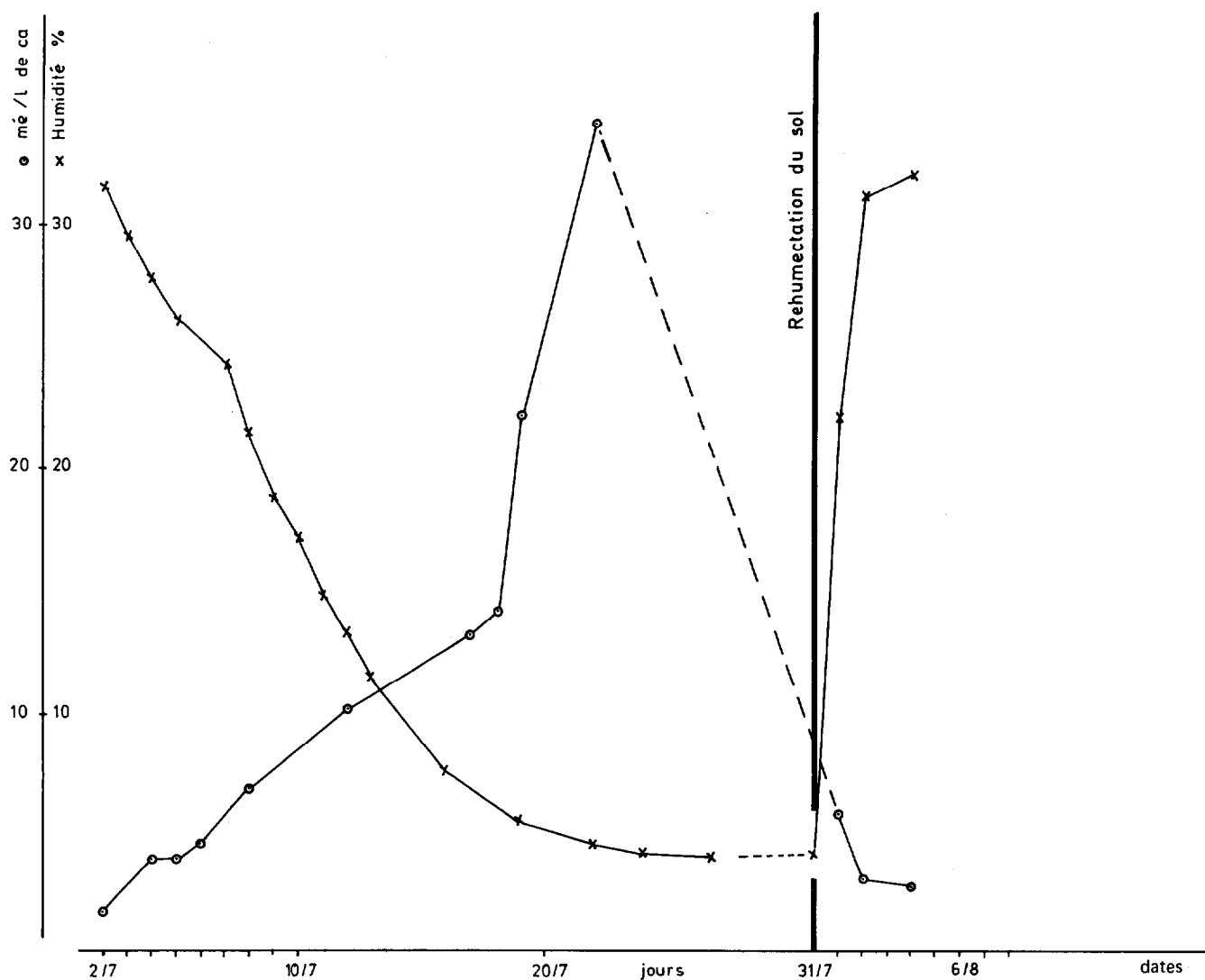


FIG. 9. — Réponse d'une électrode calcium placée dans un minimonolithe en phase de dessèchement et en phase de réhumectation (d'après BENZINA, 1984)

5. CONCLUSIONS

Le travail entrepris a eu surtout pour but de décrire avec le maximum de détails la synthèse d'un réactif commercialement difficile d'accès et très cher, conduisant à la réalisation d'électrodes sensibles aux ions calcium. Cette condition « d'autonomie » était indispensable si l'on veut appliquer cette technique dans les problèmes de salure rencontrés dans les sols, technique où il est nécessaire de multiplier les points de mesure et où

l'incidence du coût devient vite un handicap. Les essais décrits sont peu étendus mais étaient destinés à mettre en évidence les qualités remarquables du produit dans l'utilisation envisagée et vus comme des orientations pour un travail qui reste à développer.

Manuscrit accepté par le Comité de Rédaction le 23 mars 1986.

BIBLIOGRAPHIE
OUVRAGES PÉRIODIQUES

- ARI IVASKA, 1980. — Linear titration plots with ion selective electrodes. *Talanta*, Vol. 27 : 161-164.
- BADOZ LAMBLING, 1962. — *Bull. Soc. Chim. de France*, page 53.
- BAILEY (P.L.), 1979. — Industrial applications for ion selective electrodes. *Ion selective electrode reviews*, Vol. 1, n° 1 : 81-133.
- BLOCK, SHATKAY (Adam) et SAROFF, 1967. — Fabrication and evaluation of membranes as specific electrodes for calcium ions. *Biophysical journal*, vol. 7 : 865-877.
- BOWER (C.A.), 1961. — Studies on the suspension effect with a sodium electrode. *Soil Science Society Proceedings* : 18 à 21.
- BRAND (M.J.D.), RECHNITZ (G.A.), 1970. — *Analytical chem.*, Vol. 42, n° 6 : 616-622.
- BROWN (J.P.), PEMBERTON et OWEN, 1976. — A calcium-sensitive microelectrodes suitable for intracellular measurement for calcium (II) activity. *Anal. Chem. Acta* 85 : 261-276.
- CATRAL (R.W.), DREW (D.M.) et HAMILTON (I.C.), 1975. — Some alkylphosphoric acid esters for use in coated-wire calcium-selective electrodes. Part I response characteristics. *Anal. chem. Acta*. 76 : 269-277.
- CHENG (K.L.), JUI-CHI, HUNG et DA PRAGER, 1973. — Determination of exchangeable calcium and magnesium in soil by ion selective electrode method. *Microchemical Journal* 18 : 256-261.
- CHRISTIANSEN, BUSCH (J.E.) et KROGH, 1976. — Successive determinations of calcium and magnesium in drinking water by complexometric potentiometric digital titration to two equivalence points. *Anal. chem.* vol. 48 n° 7 : 1050-1056.
- DOIRON (E.B.) et CHAMBERLAND (E.), 1973. — Rapid determination of exchangeable calcium in soil with the calcium electrode. *Comm. in soil science and plant analysis* 4 (3) : 205-209.
- DOUHERET (G.), 1966. — *Bull. Soc. Chim. de France*, page 3341.
- DUFF, STUART, 1975. — The successive determination of chloride and sodium in single samples of orthophosphate minerals by means of ion-sensitive electrodes. *Talanta* vol. 22 : 823-826.
- EBDON (L.), ELLIS (A.T.) et CORFIELD (G.C.), 1979. — Ion selective polymeric-membrane electrodes with immobilised ion exchange sites. *Analyst*. Vol. 104 : 730-738.
- EISENMAN, 1968. — Similarities and differences between liquid and solid ion exchanges and their usefulness as specific electrodes. *Anal. chem.* Vol. n° 2 : 310-320.
- EL SWAIFI (S.A.), GAZDAR (M.N.), 1969. — Evaluating the use of Na⁺, Ca⁺⁺ et divalent cation electrodes in some soil extracting solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Vol. 33 : 665-667.
- FLEET (B.) et RYAN, 1974. — Investigation of the factors effecting the response time of a calcium selective liquid membrane electrode. *Anal. chem.*, Vol. 46, n° 1 : 12 à 15.
- FLEET (B.), HO (W.), 1974. — Gradient titration A novel approach to continuous monitoring using ion selective electrodes. *Anal. chem.*, Vol. 46, n° 1 : 9 à 11.
- GAVACH (C.), DAVION, 1979. — Part. I Zero current potential of commercial and modified electrodes. *J. electroanal. chem.* 97 : 151-161.
- GAVACH (C.), DAVION, 1979. — A study of the mechanism of response of liquid ion exchanger calcium selective electrodes. Part. II - Conductimetric investigation of the ionic dissociation in liquid ion exchangeable. *J. electroanal. chem.* 97 : 163-170.
- GAVACH (C.), DAVION *et coll.*, 1979. — A study of the mechanism of response of liquid ion exchanger calcium selective electrodes. *J. electroanal. chem.* : 171-187.
- GOVINGTON (A.K.), REBOLO (M.J.F.), 1983. — Reference electrodes and liquid junction effects in ion-selective electrode potentiometry. *Ion-Selective Electrode Rev.*, Vol. 5 : 93-128.
- GRAGGS (A.), MOODY (G.J.) et THOMAS (J.D.R.), 1974. — PVC matrix membrane ion selective electrodes. *Journal of chemical education*, vol. 51, n° 8 : 541-544.
- GRAGGS (A.), KEIL, MOODY (G.J.) et THOMAS (J.D.R.), 1975. — A modified preparative procedure for di-n-octylphenylphosphonate mediator used in calcium ion selective electrode membranes. *J. Inorg. Nucl. chem.*, vol. 37 : 577-578.
- GRAGGS (A.), KEIL (L.), MOODY (G.J.) et THOMAS (J.D.R.), 1975. — An evaluation of solvent mediators for ion selective electrode membranes based on calcium Bis (dialkylphosphate) sensors trapped in polyvinyl chloride matrices. *Talanta*, Vol. 22 : 907-910.
- GRAGGS (A.), MOODY (G.S.), THOMAS (J.D.R.) et BIRCH, 1977. — Detection limits of calcium ion selective electrodes in relation to ligand-containing systems. Conference on ion selective electrodes, Budapest.
- GRAGGS (A.), DELDUCA, KEIL (L.), REY, MOODY (G.J.) et THOMAS (J.D.R.), 1978. — Preparation and properties of di-n-octyl (3-nitrophenyl) phosphonate and various di-n-alkylphenylphosphonates. For use as ion selective electrode solvent mediators. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 40 : 1943-1945.

- GRAGGS (A.), MOODY (G.J.) et THOMAS (J.R.D.), 1979. — Evaluation of calcium ion selective electrodes based on Di (n-alkylphenyl) phosphate sensors and their calibration with ion buffers. *Analyst*, vol. 104 : 412-418.
- GRAGGS (A.), DOYLE (B.), HASSAN (S.K.A.G.G.7, MOODY (G.J.) et THOMAS (J.R.D.), 1980. — PVC ion-selective electrodes based on calcium bis-di-alkyl- and di (4-alkylphenyl) phosphates and mixed solvent mediators. *Talanta*, Vol. 27 : 277-280.
- GRAN, 1952. — Determination of the equivalence point in potentiometric titration Part. II. International Congress on analytical chemistry, Vol. 77 : 661-671.
- GRIFFITHS (G.H.), MOODY (G.J.) et THOMAS (J.R.D.), 1972. — The preparation of mono and di-n-decylphosphates and di-n-octyl-phenylphosphonate for use as selective calcium sensitive electrode sensor materials. *J. Inorg. nucl. chem.*, Vol. 34 : 3043-3048.
- GRIFFITHS (G.H.), MOODY (G.J.) et THOMAS (J.D.R.), 1972. — An investigation of the optimum composition of polyvinyl chloride matrix membranes use for selective calcium electrodes. *Analyst*, vol. 97 : 420-427.
- GRIMA (J.), MICHAEL (J.D.), BRAND, 1977. — Activity and interference effects in measurement of ionized calcium with ion selective electrodes. *Clinical chemistry*, Vol. 23, n° 11 : 2048-2054.
- HANSEN (E.H.), RUZICKA (J.), ANIMESCHK-GHOSE, 1978. — Flow injection analysis for calcium in serum, water and waste waters by spectrophotometry and by ion selective electrodes. *Analytica chem.*, Acta 100 : 151-165.
- HORVAI (G.), TOTTH (K.) et PUNGOR (E.), 1976. — A simple continuous method for calibration and measurement with ion selective electrodes. *Anal. Chim. Acta* : 45-54.
- HULANICKI, TROJANOWICZ, 1974. — Direct potentiometric determination of calcium in waters with a constant complexation buffer. *Anal. chim. Acta* 68 : 155-160.
- HULANICKI (Adam), TROJANOWICZ MAREK, 1976. — Calcium-selective electrodes with PVC membranes and solid internal contacts. *Anal. chim.*, Acta 87 : 411-417.
- KEIL (L.), MOODY (G.J.) et THOMAS (J.D.R.), 1978. — An evaluation of PVC matrix membrane calcium-selective electrodes based on nitrated (octyl phenyl) phosphate sensors and phosphonate mediators. *Anal. chim. Acta* 96 : 171-175.
- KOLSI, BENZINA, SUSINI (J.), 1983. — Electrode sensible aux ions sodium, recueil de données pour une utilisation dans un sol en place : importance du facteur humidité. ES 209, Direction des Sols, Tunis.
- KOVDA (V.A.), MATEROVA (Ye.A.), 1977. — Experiment in the use of ion selective electrodes in agrochemical soil investigations. *Soviet Soil Science*, Vol. 235, n° 1.
- MOODY (G.J.), OKE (R.B.) et THOMAS (J.D.R.), 1970. — A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a polyvinyl chloride matrix. *Analyst Nov.* vol. 95 : 910-918.
- MOODY (G.J.), THOMAS (J.D.R.), 1971. — Fonctionnal potential and selectivity rating of selective sensitive membrane electrode. *Laboratory practice*, vol. 20, n° 4 : 307-311.
- MOODY (G.J.), THOMAS (J.D.R.), 1978. — Developments in coated-wire ion selective electrodes. *Laboratory Practice April* : 285-289.
- MOODY (G.J.), NASSORY (N.S.) et THOMAS (J.D.R.), 1978. — Calcium ion selective electrodes based on calcium Bis di (p-1-1-3-3 tetramethyl butylphenyl) phosphates sensor and trialkyl phosphate mediators. *Analyst*, vol. 103 : 68-71.
- MOODY (G.J.), NASSORY (N.S.) et THOMAS (J.R.D.), 1979. — Interference studies on PVC matrix membrane calcium ion selective electrode based on calcium Bis-di 4 (1, 1, 3, 3, tetrabutyl) phenyl phosphate as sensor and tri-n-pentyl phosphate as solvent mediator. *Talanta*, Vol. 26 : 873-879.
- NACKI KAMO, KOBATAKE ET TSUDA, 1980. — Limits of detection and selectivity coefficients of a PVC based selectives electrodes. *Talanta*, Vol. 27 : 205-208.
- SCHAFFER (O.F.), 1976. — The properties of polyvinylisocyanide ether as a matrix for ion selective electrodes. *Anal. chim.*, Acta 87 : 495-498.
- PEECH (M.), OLSEN (R.A.) et BOLT (G.H.), 1953. — The significance of potentiometric measurements in volving liquid junction in clay soil suspensions. *Soil science society proceeding* : 214-222.
- RECHNITZ (G.A.), KUGLER, 1967. — Transient phenomena at glass electrodes. *Analytical chem.*, Vol. 39 n° 14 : 1683-1688.
- ROSS (J.W.), 1967. — *Sciences N.Y.* 156 pages 1378.
- RUCZKA, HANSEN et TJELL, 1973. — The universal ion selective electrode - Part VI The calcium (II) electrode employing a new ion exchanger in a non porous membrane and solid-state reference system. *Anal. chim.*, Acta 67 : 155-178.
- SHATKAY (Adam), 1967. — Ion specific membranes as electrodes in determination of activity of calcium. *Anal. chem.*, Vol. 39, n° 10 : 1056 à 1065.
- SUSINI (J.), BEN HASSINE (H.), 1980. — Comportement dans un sol d'électrodes sensibles aux ions sodium et chlorure. Etude sur monolithe. ES 172, Direction des Sols, Tunis.
- THOMAS (J.D.R.), 1978. — Design of calcium ion selective electrodes. *Laboratory practice*, october : 857-861.
- ULLA FIEDLER, 1977. — Influence of the dielectric constant of the medium on the selective of neutral carrier ligands in electrodes membranes. *Anal. chim. Acta* 89 : 111-118.
- ULLUA FIEDLER, 1977. — Optimization of a sodium ion selective electrode for use in serum measurements. *Anal. chim. Acta*. 89 : 101-109.
- WALKER (J.), 1971. — Ion specific liquid ion exchanges microelectrodes. *Anal. chem.* Vol. 43, n° 3 : 89A à 93A.
- WOOLSON (E.A.), AWLEY (J.H.) et KEARNEY (P.C.), 1970. — Soil calcium determination using a calcium specific ion electrode. *Soil science*, Vol. 109 n° 5 : 279-281.

LIVRES

- BAILEY (P.L.), 1976. — Analysis with ion selective electrodes, Heyden.
- BARTHE, HEDIN. — Chimie Analytique — 1 : méthodes électrochimiques - I.U.T. chimie. Armand Colin 112.
- BATES, 1973. — Determination of pH John Wiley et Sons. 2^e édition, page 306.
- BENOIT, DERANSART, 1976. — Les mesures physico-chimiques dans l'industrie technique et documentation : 49 à 70.
- DURST, 1969. — Ion selective electrodes. National Bureau of standards. Special publication, n° 314, Washington, DC Chapter 2, Ross J.W.
- IVES et JANG, 1961. — Reference electrodes, Academic Press, New-York.
- KORYTA, 1975. — Ion-selective electrodes. Cambridge monographs in physical chemistry 2.
- MOODY (G.J.), THOMAS (J.D.R.), 1971. — Selective ion sensitive electrodes. Merrow Technical Library, England.
- PUNGOR (E.), 1978. — Ion selective electrodes. Elsevier scientific publishing company.
- Revue « *Ion selective electrode reviews* », Pergamon Press.
- THOMAS (R.C.), 1978. — Ion sensitive intracellular microelectrodes. Academic Press.

ANNEXE

Synthèse du sel de calcium de l'acide di-4 (1, 1, 3, 3 tétraméthylbutyl) phénylphosphorique (HDTMBPP).

Réactifs nécessaires (les principaux)

Pyridine pur, PROLABO Réf. 27-199-23

Oxychlorure de phosphore, PROLABO Réf. 29-769-13

4 Tert-octylphénol, FLUKA Réf. 75070

ou

Octylphényl acid phosphate, PFALTZ et BAUER Réf. 2160

PRÉPARATIONS PRÉLIMINAIRES

— Le 4 tert-octylphénol sera soigneusement séché sous vide, à 40° pendant 48 heures.

Ether anhydre

Préparer du sulfate anhydre de sodium (réf. PROLABO 28-114-29) en le chauffant à 110° pendant 24 heures, refroidir en dessiccateur — après refroidissement, en disposer une couche de 5 cm d'épaisseur sur un papier filtre disposé dans un buchner de 10 cm de diamètre.

Faire passer l'éther, avec une légère dépression, recueillir le liquide anhydre dans un flacon bien bouché.

— Solution saturée d'hydroxyde de calcium

Disposer dans une capsule, environ 50 g de chaux vive, dans la variété la plus pure possible, éteindre en arrosant par petite quantité avec de l'eau distillée *bouillie*, transvaser en bouteille de 1.000 ml, bien boucher et agiter par retournement 24 heures, puis laisser éclaircir par décantation. Il est bon d'en préparer 2 à 3 litres.

— Le matériel

L'installation principale est constituée par un montage (fig. 10) pour réaction sous réfrigérant à reflux. Le système devra être très efficace, le réfrigérant sera alimenté en circuit fermé avec une pompe à circulation puisant de l'eau glacée. Le haut du réfrigérant doit être muni d'un piège à humidité à chlorure de calcium en grains.

L'ensemble de cette verrerie doit être assemblé en rodage 29/32. Un chauffe-ballon d'un litre recevra une capsule pour faire bain-marie pouvant recevoir un ballon à fond rond de 500 ml. Il doit être possible de contrôler aisément les températures. La manipulation se fera sous hotte ventilée.

D'autre part, il sera nécessaire de disposer d'un ensemble d'évaporation rotatif sous vide (vide d'une pompe à eau) les concentrations ne pouvant pas se faire à température élevée.

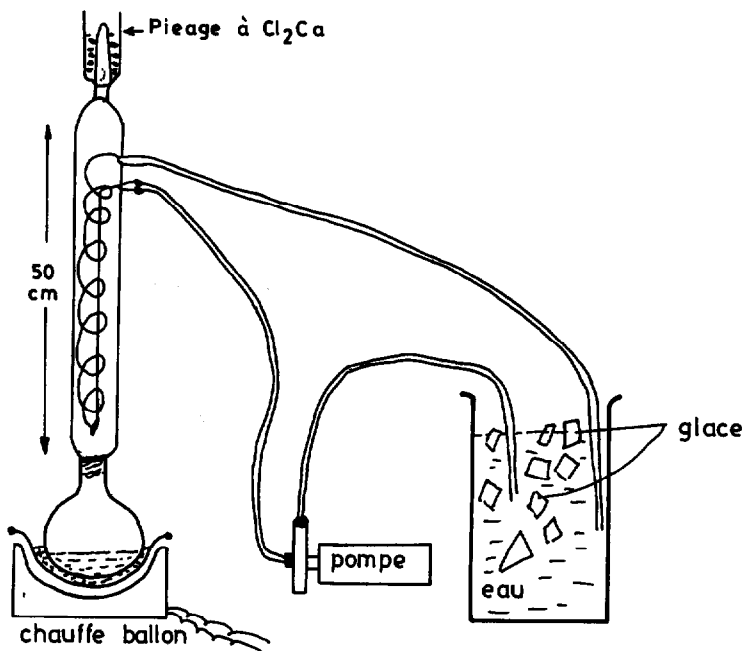


FIG. 10. — Dispositif pour réaction en milieu ether, à l'abri d l'humidité

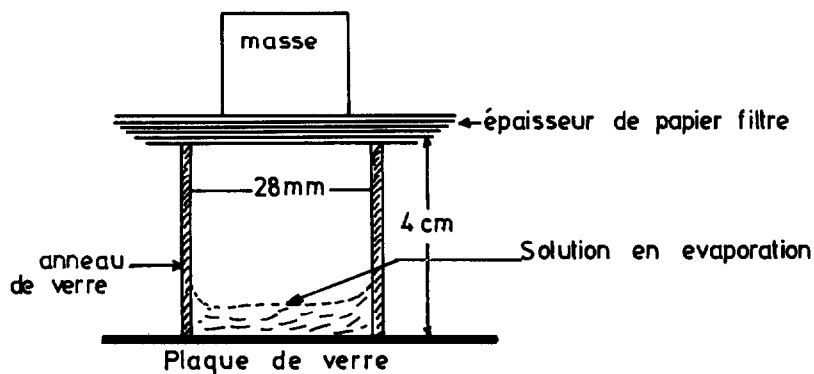


FIG. 11. — Dispositif pour préparation de la membrane

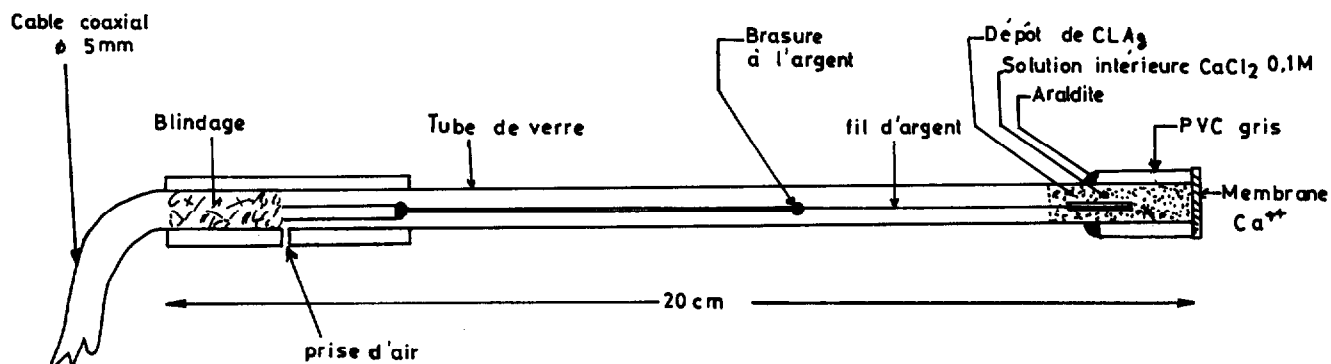


FIG. 12. — Schéma de construction d'une électrode sensible aux ions calcium

Afin de rendre les manipulations plus aisées nous avons choisi des proportions de réactifs peu importantes.

- préparer un ballon de 500 ml, à rodage 29/32, le ballon maintenu dans un bain glacé, mettre :
 - 50 ml d'éther anhydre,
 - puis 18,6 ml de pyridine, soit l'équivalent de 18,2 g
 - et 4,7 ml d'oxychlorure de phosphore, soit l'équivalent de 7,8 g *bien mélanger*
 - à part dans un bécher refroidi, 50 ml d'éther anhydre dans lequel on dissoudra 20,6 g de 4-tert octylphénol (bien sec).

Ce dernier mélange sera versé doucement, en mélangeant, dans le ballon contenant les autres réactifs.

Ensuite, ajuster le ballon contenant tous les réactifs, au réfrigérant à reflux, démarrer le refroidissement avec de l'eau glacée.

Vérifier que le piège à humidité est garni (sommets de la colonne), mettre en place le ballon dans le bain-marie, le chauffage est commencé jusqu'à ébullition de l'éther (34-35°) régler le chauffage et *maintenir 2 heures*.

Puis laisser refroidir.

- ajouter goutte à goutte dans le ballon 5 ml d'eau distillée, faire cette opération très progressivement ; une petite réaction s'amorce.
- ajouter 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 12 N,
- agiter pour avoir un mélange homogène,
- transvaser en ampoule à décantation de 500 ml,
- laver deux fois la couche étherée avec 100 ml d'eau ; la séparation est difficile après le 2^e lavage ; une émulsion se forme qui peut demander une nuit pour une bonne séparation,
- recueillir la solution étherée ; évaporer *sous vide* avec un très faible chauffage ; il reste un résidu huileux épais et jaunâtre,
- reprendre dans le ballon avec 40 ml de méthanol,
- ajouter doucement 12 g de chlorure de calcium pur et 4 g de soude pure et tout de suite 300 ml d'eau distillée ; bien agiter continuellement ; vérifier le pH qui doit toujours être supérieur à 10 ; dans le cas contraire, ajouter un peu de soude,
- continuer à agiter pendant plusieurs minutes ; il se forme un précipité abondant,
- filtrer sous vide en utilisant un buchner assez large, puis transvaser le précipité essoré dans un bécher de 250 ml et le laver plusieurs fois, *par décantation* avec du méthanol en passant chaque fois le liquide clair surnageant sur le filtre de départ ; prévoir 4 ou 5 lavages abondants (80 ml à chaque fois). Enfin entraîner tout le précipité sur le filtre, essorer, terminer par un lavage rapide sur filtre, avec de l'eau distillée.

Le précipité bien essoré *doit être pulvérulent, sans être collant*.

Le précipité est transvasé dans un bécher de 500 ml, ajouter 200 ml d'acide chlorhydrique 6 M, bien remuer pour dissoudre complètement, ajouter alors 100 ml d'éther, transvaser le mélange dans une ampoule à décantation, agiter vigoureusement ; après repos, séparer la couche étherée,

- laver cette couche étherée avec 2 fois 50 ml d'eau distillée,
- faire passer la couche étherée lavée sur une couche de sulfate de sodium anhydre,
- laver 2 fois la couche de sulfate avec des portions de 20 ml d'éther anhydre, réunir les extraits étherés dans un ballon à rodage, évaporer sous vide en ne dépassant pas 40° ; il doit rester un résidu huileux qui est un mélange de mono et diester de HDTMBPP,
- réserver un peu de ce produit pour un test chromatographique (voir la technique à la fin),
- reprendre le résidu huileux par 40 ml de méthanol, transvaser le tout dans un ballon de 2 litres pouvant être facilement bouché, ajouter alors progressivement un large excès de solution saturée, claire, d'hydroxyde de calcium (minimum 800 ml),
- laisser bien se former le précipité, laisser déposer, filtrer sous vide modéré, recueillir le précipité et effectuer le lavage par décantation, selon la même technique que précédemment avec du méthanol et finir par l'eau distillée, le précipité bien pulvérulent soigneusement essoré est séché sous vide à 40°, on recueille en général 10-12 g de produit.

SÉPARATION DU MONO ET DU DIESTER

Le produit sec va être reconverti en acides libres en le reprenant par 200 ml d'acide chlorhydrique 6 M et 100 ml d'éther ; transvaser en ampoule à décantation ; bien agiter, laisser se séparer la couche étherée, soutirer la partie inférieure, laver 2 fois avec 50 ml d'eau distillée la solution étherée. Les séparations peuvent être longues... attendre d'avoir une solution claire.

Faire passer la couche étherée claire sur du sulfate de sodium anhydre...

Évaporer la solution étherée dans un évaporateur sous vide à basse température. Le résidu huileux, jaunâtre, obtenu est repris par 100 ml de benzène et transvaser dans une ampoule à décantation.

Extraire 10 fois avec à chaque fois 50 ml d'éthylène glycol pur ; l'opération est très longue, chaque traitement peut quelquefois demander une demi-journée, mais cette opération d'épuration est très importante. La couche benzénique épuisée sera lavée deux fois avec de l'eau distillée ; quand l'opération a été bien menée la couche inférieure s'éclaircit rapidement et la séparation est nette.

Transvaser la couche benzénique en ballon pour évaporation sous vide à basse température.

Le résidu huileux obtenu est repris par 40 ml de méthanol (recueillir 1 ml de liquide pour test par chromatographie en couche mince).

Transvaser la solution de méthanol dans un grand ballon de 2 litres — ajouter un minimum de 800 ml de solution claire d'hydroxyde de calcium, agiter — laisser se former le précipité qui doit bien se former — faire les mêmes lavages que précédemment en opérant par décantations successives, terminer en recueillant le précipité par filtration sous vide, recueillir le précipité, le sécher sous vide à 50° pendant 72 heures.

Le produit recueilli représente le diester actif ; on peut espérer en obtenir 7 g s'il n'y a pas eu trop de pertes pendant les opérations.

CONTRÔLE DE LA SYNTHÈSE

Chromatographie en couche mince

Utiliser des plaques de Kieselgur (granulo 250 μ) en bandes de 5 cm de large.

Le liquide d'élution est un mélange Benzène-acide acétique (9 : 1).

Le révélateur, une solution fraîchement préparée de chlorure stanneux (à l'état presque de trace) dans un mélange acétone, acide chlorhydrique, eau (5 : 1 : 4).

Le réactif est une solution à 5 % de molybdate d'ammonium dans l'acide sulfurique à 30 %.

Le développement (plusieurs heures) se fait dans une cuve verticale,

- après élution, traiter par les réactifs,
- le 1^{er} prélèvement va donner 2 taches bleues à Rf 0,48 et Rf 0,81 correspondant aux deux esters,
- le 2^e prélèvement donnera une tache à Rf 0,81 et peut-être une légère à Rf 0,48, si la séparation du mono ester n'a pas été complète.

Analyse de contrôle

Le produit sera analysé avec un appareil donnant les proportions de C.H.N.

Pour un produit de formule théorique brute $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}(\text{O}^-)_2$ on a 68 % de carbone, 5,9 % de phosphore, 3,5 % de calcium. Le produit synthétisé selon la méthode décrite a donné 67,2 % de C.