

# DOSAGES DE K, Ca ET Na PAR PHOTOMÉTRIE DE FLAMME DANS LE MATÉRIEL VÉGÉTAL

## ÉLIMINATION DES INTERFÉRENCES

Méthode rapide par excellence, la photométrie de flamme connaît une vogue croissante dans les laboratoires devant effectuer des dosages en série. Son principe est en effet séduisant : une solution pulvérisée dans la flamme d'un brûleur émet une lumière composite, et, au moyen d'un dispositif sélecteur de radiations (prisme, filtre) et d'une cellule photo-électrique reliée à un galvanomètre, on mesure son intensité d'émission dans la longueur d'onde caractéristique de l'élément que l'on veut doser. On compare ensuite la déviation du galvanomètre avec celles que donnent des solutions de concen-

trations connues, le plus souvent par voie graphique.

Soit par exemple à doser le calcium ; on porte en abscisses les concentrations en Ca des solutions étalons et en ordonnées les déviations du galvanomètre : la courbe d'étalonnage ainsi tracée permet d'effectuer autant de dosages que l'on veut, par simple lecture.

Ceci suppose :

1° que la cellule reçoive exclusivement les radiations émises par l'élément calcium ;

2° que, à concentration égale, les émissions du calcium dans les étalons

et dans les solutions à doser soient identiques ;

3° que l'ensemble cellule-galvanomètre réponde toujours de la même façon à une lumière de même intensité.

Ainsi se trouve posée la question des interférences. Il n'entre pas dans notre dessein d'en faire une étude détaillée, plusieurs publications récentes traitant déjà ce sujet (1, 6, 9, 19, 20, 21) mais seulement de rappeler les plus importantes dans le cas du matériel végétal, et d'indiquer les procédés que nous avons adoptés ou mis au point pour les éliminer.

## I. NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES INTERFÉRENCES

Les trois conditions que nous avons posées dans notre introduction s'opposent à trois catégories de perturbations :

1° Réception par la cellule photo-électrique d'autres radiations que celles émises par l'élément que l'on veut doser = *interférences par superposition de spectre*. Par exemple, K et Ca émettent avec une faible intensité dans la longueur d'onde de 589 m $\mu$  utilisée pour le dosage de Na. Ces interférences sont faciles à corriger, car elles sont *additives* : il suffit de tracer une fois pour toutes la courbe des émissions de K et Ca dans la bande passante de Na, et de retrancher les valeurs trouvées ; ainsi, dans nos conditions de travail actuelles, 1 300 p. p. m. de K ou 65 p. p. m. de Ca équivalent approximativement à 1 p. p. m. supplémentaire de Na (Fig 1 et 2).

Le choix des longueurs d'onde pour le dosage de chaque élément et l'efficacité du dispositif sélecteur influent

beaucoup sur l'importance de ces interférences : un monochromateur à prisme donne beaucoup moins d'interférences par superposition de spectre qu'un filtre à large bande passante.

Ces interférences sont presque exclusivement le fait des cations.

2° Modification de l'émission propre de l'élément que l'on veut doser, par d'autres éléments = *interférences de radiation*. Elles sont très diverses, parfois positives (K augmente très légèrement la radiation de Na, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> augmente nettement celles de K, Na et Ca) (1, 21), en général négatives ; les plus importantes sont dues aux anions, en particulier aux phosphates. Les mécanismes mis en cause sont peu connus ; on invoque des effets sur l'ionisation et sur l'évaporation de l'eau à partir des gouttes déposées dans la chambre de pulvérisation (1, 9, 21). Ces interférences sont difficiles à corriger par le calcul ou l'interprétation

graphique, car elles ne sont *pas additives* : l'effet dépressif de 100 p. p. m. de P sur l'émission de Ca n'est pas le même suivant la concentration en Ca, suivant la présence d'autres anions, etc. (1). On ne peut pas non plus les éliminer totalement, car il faut bien au moins un anion dans la solution. Très souvent, les courbes représentatives de ces interférences se terminent par un palier, ou peuvent être transformées en courbes à palier par addition d'un autre corps interférant ; cette constatation permet l'artifice des « tampons de radiation ».

La température de la flamme a ici une grande importance ; la flamme hydrogène-oxygène donne beaucoup moins d'interférences de radiation que la flamme air-acétylène (25).

Il est bien évident que cette température de flamme doit être maintenue constante pendant toute la durée des mesures, car elle détermine l'intensité

d'émission propre des éléments à doser : c'est-à-dire que les pressions des deux gaz ne doivent pas varier au-delà de limites qu'il est facile d'établir expérimentalement, suivant la précision exigée.

3° Il y a enfin des perturbations d'ordre purement physique et même mécanique, qui ne sont pas à proprement parler des interférences, mais peuvent modifier l'émission ou la réception de la lumière et fausser ainsi la comparaison entre les étalons et les solutions à analyser.

La viscosité diminue le taux d'aspiration et modifie la pulvérisation (2, 4) : cas des extraits végétaux, des solutions de cendres mal calcinées contenant encore de la matière organique. Nous avons noté que la profondeur à laquelle on enfonce la pipe d'aspiration dans le liquide à pulvériser n'est pas sans importance : avec notre appareil, une différence de 1 cm provoque une variation du taux de pulvérisation suffisante pour causer une erreur de lecture de 1,5 % ; il faut également veiller à ce que l'extrémité de la pipe d'aspiration ne soit pas placée trop près des parois ou du fond du récipient contenant le liquide. On a donc intérêt à présenter les étalons et les solutions à analyser dans des récipients de même forme et de mêmes dimensions remplis jusqu'à un même niveau.

D'autre part, le bon état des cellules photo-électriques conditionne leur fidélité. Sous le climat tropical, elles se détériorent particulièrement vite, et il

devient parfois nécessaire de refaire l'étalonnage trois ou quatre fois dans une même séance de dosages.

On voit donc qu'avant d'adopter la photométrie de flamme pour analyse d'un certain matériel, il importe de faire une étude serrée des interférences possibles et de rechercher les adaptations nécessaires.

*Les différentes méthodes* proposées par les auteurs pour pallier les interférences relèvent de trois procédés fondamentaux :

#### 1° Séparation préalable :

a) isolement des éléments à doser, ou bien :

b) élimination des corps gênants.

C'est la méthode la plus rigoureuse, mais elle fait souvent perdre à la photométrie de flamme ses avantages de rapidité et de simplicité.

2° Correction des interférences par le calcul :

a) Calcul graphique direct, quand il est possible ;

b) Utilisation d'un étalon interne : on introduit dans les solutions à analyser et dans les étalons une même quantité d'un élément absent normalement de ces solutions et affecté par les mêmes interférences que le corps à doser. On mesure la différence d'émission de cet élément dans sa longueur d'onde propre et fait ensuite les corrections nécessaires ou mieux on les fait faire par l'instrument de mesure lui-même en agissant sur les réglages. Par exemple,

pour doser K ou Na on introduit du lithium (2, 10, 18, 21) pour doser Ca on introduit du strontium (3).

c) Recherche graphique de la dose d'élément à ajouter dans la solution pour obtenir une intensité d'émission double de l'intensité originale : cette dose est égale à la quantité d'élément initialement présente, sous réserve que la courbe d'intensité d'émission de l'élément à doser et la courbe de la somme des interférences qui l'affectent, en fonction de sa concentration, soient linéaires. Ce procédé a été également dénommé « étalon interne » par ses initiateurs (5, 6) ; pour éviter une confusion, nous le désignerons par « pseudo-étalon interne ».

3° Introduction dans les étalons des mêmes interférences que celles des solutions à analyser :

a) Emploi d'étalons de composition aussi voisine que possible de celle de la solution à doser (14, 21, 24).

b) Utilisation de tampons de radiation, qui amènent étalons et solutions à un même niveau général d'interférence (7, 11, 12, 16, 21, 22, 26, 27).

Ces procédés ont l'avantage de ne demander aucune manipulation supplémentaire des solutions ou des chiffres, mais leur emploi ne donne pas toujours des résultats satisfaisants.

Suivant la nature et l'importance des diverses interférences on choisira l'une ou l'autre de ces méthodes, ou en général une combinaison de plusieurs d'entre elles.

## II. MÉTHODE ADOPTÉE

### 1° Photomètre utilisé.

Du type décrit par MAVRODINEA-NU et BOITEUX (19), il a été construit suivant les directives de M. PINTA, chef du Laboratoire de Spectrographie de l'I. D. E. R. T. à Bondy, et comprend :

— un ensemble pulvérisateur-brûleur en verre pyrex, alimenté par acétylène et air comprimé ;

— trois unités de mesure (K, Na et Ca) comprenant chacune un filtre liquide, un filtre en gélatine et une cel-

lule photo-électrique à couche d'arrêt de 6 cm de diamètre ;

— un galvanomètre de sensibilité  $2.10^{-7}$  A, relié aux cellules par un système de quatre interrupteurs et une boîte de shunts.

Pour le potassium, dont les concentrations à doser sont très variables suivant le matériel étudié, nous plaçons devant l'ensemble filtres-cellule un disque métallique percé d'un trou de diamètre convenable : 30 mm lorsque la concentration ne dépasse pas 100 p.

p. m., 15 mm lorsqu'elle avoisine 1 000 p. p. m. Pour Na et Ca, les concentrations maxima dosables sont respectivement d'environ 100 et 400 p. p. m., il y a pas lieu de diaphragmer.

### 2° Étude des interférences à éliminer.

Suivant le matériel végétal, nous opérons sur des solutions de cendres correspondant à 0,5-2 g de matière sèche par 100 cm<sup>3</sup>. Nous avons constaté que dans tous les cas les interférences

de Ca sur K, Na sur K et Ca, et Mg, Mn, Fe, Al,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{SiO}_2$  sur K, Ca, Na sont négligeables.

a) *Les interférences de K et Ca sur Na* sont facilement éliminées par le calcul graphique : interférences par superposition de spectre (fig. 1 et 2).

b) *L'interférence de K sur Ca* est faible ; en employant, pour chaque matériel végétal, des étalons mixtes K-Ca dans lesquels le rapport entre ces deux éléments est constant et égal à la valeur moyenne de ce même rapport dans les solutions de cendres, on n'a plus qu'une erreur insignifiante. Ainsi, pour les feuilles d'agrumes, K/Ca est voisin de 1/4, pour les feuilles de bananier il est voisin de 10/1.

c) *L'acide employé* pour la mise en solution des cendres est l'acide chlorhydrique ; sa concentration, dans les étalons comme dans les solutions à analyser, est identique (environ 0,024 N). La figure 3 montre l'effet du titre de HCl sur l'étalonnage dans le cas du potassium.

d) *Le seul problème important est celui de l'interférence mise en première approximation sur le compte des phosphates.* De l'ordre de — 2 à — 10 % sur K, l'interférence de P atteint fréquemment — 30 % sur Ca (fig. 4). Pour choisir parmi les différentes solutions possibles, nous devons nous efforcer de répondre à trois impératifs :

— technique rapide et facilement utilisable en série ;

— applicable aussi bien aux feuilles d'agrumes, qu'aux feuilles de bananier ou d'ananas, c'est-à-dire dans un domaine de concentrations très étendu pour K, Ca et P ;

— technique fine, permettant un dosage précis : indispensable en particulier pour le diagnostic foliaire du bananier.

Nous avons donc rejeté :

— L'utilisation d'étalons internes (notre appareillage n'étant pas conçu à cet effet).

— La méthode des « pseudo-étalons internes », qui multiplie au moins par trois le nombre des dosages et demande le tracé d'un graphique pour chaque dosage de chaque élément.

— L'élimination de P par les méthodes chimiques classiques (15, 23),

longue et délicate (double précipitation nécessaire d'après J. DUMAS, I. F. A. C.) ; la séparation de Ca par précipitation et redissolution.

— L'emploi d'étalons de composition aussi voisine que possible de celle des solutions ; il nous en faudrait un nombre considérable, et cela nous obligerait à des déterminations chimiques supplémentaires.

— L'emploi de tampons de radiation, qui ne nous a pas donné satisfaction ; en nous plaçant aux environs de 400 p. p. m. de P, c'est-à-dire largement au-delà du palier des courbes (Fig 4) nous obtenions encore pour Ca une erreur de 10 à 20 % par défaut (Tableau I) ; l'addition dans les étalons de tous les éléments susceptibles d'interférer en conjonction avec P (Mg, Mn, Fe, Al,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{SiO}_2$ , en concentrations voisines de celles des solutions et en concentrations doubles) ne change rien (v. Tableau II). Il s'agit certainement d'une interférence beaucoup plus complexe que celle de P seul.

Pour cette raison, nous avons égale-

ment rejeté le calcul de l'interférence de P.

En outre, l'emploi des tampons de radiation diminue la sensibilité, et partant la précision.

Notre choix s'est porté en définitive sur la séparation par échange d'ions. En effet, nous avons vu que les cations présents dans nos solutions (K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Al) ne sont pas gênants, alors que les anions,  $\text{PO}_4^{--}$  en particulier, donnent des interférences complexes et, pour le moment, impossibles à résoudre. On peut séparer ces deux catégories d'ions de deux façons :

— fixation des anions sur résine échangeuse d'anions (anionite) (13) ;

— fixation des cations sur résine échangeuse de cations (cationite) (8, 12, 16, 17).

Nous avons choisi la seconde solution. L'emploi des cationites est plus sûr et moins délicat que celui des anionites, car les cations qui nous intéressent sont fortement électro-positifs et donc bien retenus par n'importe quel échangeur sous forme acide ; leur

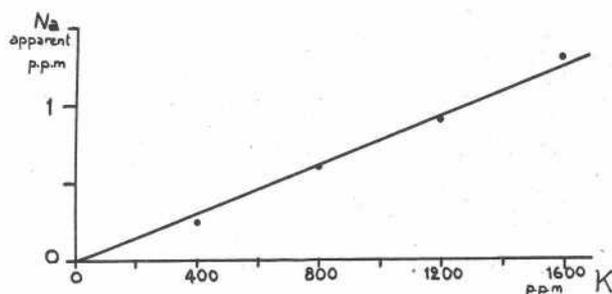


Fig. 1. — Interférence de K sur Na.

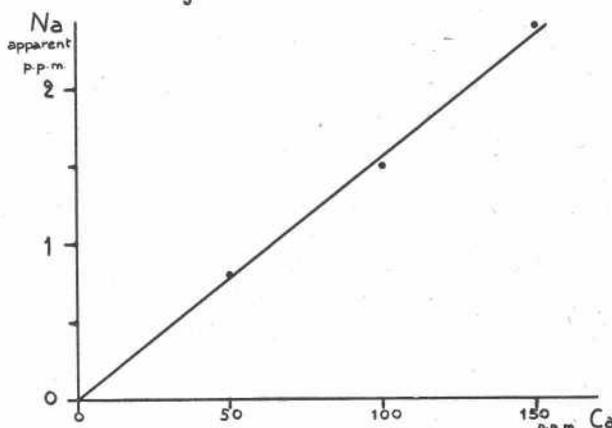


Fig. 2. — Interférence de Ca sur Na.

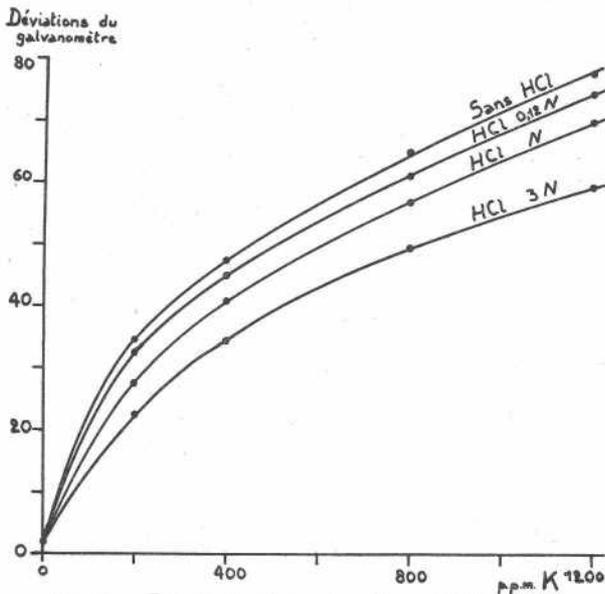


Fig. 3. - Effet de l'excès d'ion  $\text{Cl}^-$  sur la courbe d'étalonnage du potassium.

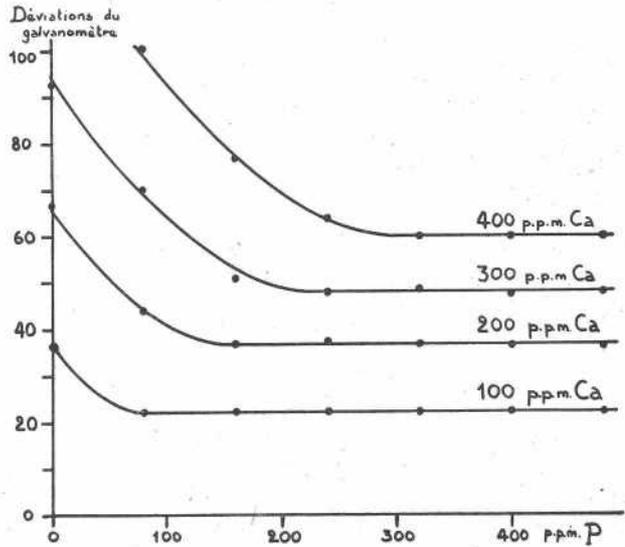


Fig. 4. - Effet dépressif des phosphates sur l'émission du calcium.

récupération par élution avec HCl est facile et quantitative. Par contre, les anions sont de potentiels électro-négatifs très divers, leur rétention par une anionite risque d'être incomplète ; il peut également y avoir dans certains cas (extraits végétaux) des corps non ionisés. De plus, l'emploi d'une cationite présente des avantages pour le dosage subséquent de Mg par colorimétrie ou complexométrie.

### 3° Technique d'emploi d'une résine échangeuse de cations.

#### a) Appareil.

Nous avons utilisé pour nos essais une batterie de 16 colonnes semblables, contenant 4 g de résine chacune. Chaque élément comprend (fig. 5) :

— un réservoir : ampoule ou entonnoir à robinet ;

— une colonne : tube de verre de 9 mm de diamètre et d'environ 20 cm de longueur (hauteur de la colonne de résine proprement dite : 10 à 13 cm) ;

— un tube d'écoulement en verre de 2 à 3 mm de diamètre intérieur, soudé au bas de la colonne. Ce tube est replié en forme de siphon, de façon que le niveau du liquide ne puisse pas descendre au-dessous du sommet de la couche de résine ; sinon, il se formerait

des bulles d'air entre les grains et les échanges ne seraient plus quantitatifs.

Une poire en caoutchouc munie d'un tuyau et d'un bouchon peut s'adapter à volonté sur chacun des réservoirs ; en exerçant de petites pressions et succions alternatives, l'air contenu dans la tige de l'entonnoir et dans le haut de la colonne remonte en bulles, tandis que le liquide du réservoir va prendre sa place. Sans cette précaution, le liquide chasserait l'air devant lui par l'effet de la tension superficielle et des bulles seraient encore emprisonnées entre les grains de résine.

#### b) Mise en œuvre.

Nous utilisons l'Allassion C. S., de fabrication française (1), qualité « analyse ». La résine est mise à gonfler 48 heures dans de l'eau distillée, et lavée une dizaine de fois par décantation. On tasse un tampon de coton de verre, modérément, au fond de la colonne et verse par-dessus la résine mise en suspension dans l'eau, par petites fractions, jusqu'à ce qu'elle se soit entièrement sédimentée ; puis on adapte l'ampoule ou entonnoir à robinet.

La colonne est alors lavée par HCl

(1) Société A. C. F. I., 117, quai Jules-Guesde à Vitry-sur-Seine.

au 1/4 jusqu'à ce que la liqueur effluente soit claire et incolore : ce traitement élimine les impuretés et met la résine sous forme acide ; après rinçage à l'eau distillée jusqu'à neutralité à l'hélianthine, elle est prête à l'emploi.

#### c) Déterminations préalables.

Il faut connaître la capacité d'échange des colonnes que l'on veut utiliser, et la quantité d'acide nécessaire à leur élution. On sature chaque colonne en faisant passer une solution de chlorures de Na, K, Ca, Mg en mélange, en grand excès, lave avec 50-100 ml d'eau distillée pour chasser les ions non adsorbés, et élue par HCl au 1/4. On recueille ces éluats par fractions successives, jusqu'à ce qu'ils ne contiennent plus trace de Ca (l'ion Ca étant le plus difficile à éluer). On connaît aussi la quantité de HCl 1/4 nécessaire, soit environ 80 ml pour 4 g d'Allassion C. S. La somme des cations trouvés dans les fractions successives, exprimés en milli-équivalents, est la capacité d'échange de la colonne : environ 19 m. eq. pour 4 g d'Allassion C. S.

Cette saturation par un mélange de cations est indispensable pour une autre raison. Nous avons en effet remarqué qu'avec une colonne n'ayant

pas subi ce traitement, la récupération des cations adsorbés à partir d'une solution donnée n'est pas quantitative ; tout se passe comme si une certaine proportion des valences actives de l'échangeur, tel qu'il est livré par le fabricant, fixait irrévérablement les cations, l'échange ne se faisant donc, pour ces valences, que dans un sens. Ces valences aberrantes une fois saturées, l'échange redevient quantitativement réversible.

d) *Marche d'un dosage.*

— La colonne étant sous forme acide et rincée à l'eau distillée, on introduit la solution dans l'ampoule ou l'entonnoir à robinet et on la laisse s'écouler (1/4 d'heure à 1 heure suivant la quantité de solution).

— On rince avec trois fois 10-20 ml d'eau distillée.

— On place un autre bécber sous le tube d'écoulement et élue par la quantité nécessaire de HCl au 1/4 (80 ml, durée : 1/2 heure à 1 heure). On retire le bécber.

— On lave de nouveau à l'eau distillée jusqu'à neutralité à l'hélianthine, et la colonne se trouve prête pour une autre adsorption.

On a ensuite le choix entre deux procédés :

— Photométrie directe dans HCl au 1/4 ; on a ainsi les résultats immédiatement, mais on perd de la sensibilité (cf. courbes de la fig. 3) ; les étalons doivent également être préparés avec HCl 1/4.

— Évaporation à sec et reprise par HCl très dilué (1/50), puis photométrie, avec étalons de même teneur en HCl.

Il y a intérêt à se servir de colonnes aussi petites que possible, de façon à diminuer les volumes d'eau et d'acide et par conséquent le temps nécessaire. Maintenant que notre mise au point est terminée et que nous n'avons plus besoin de grandes quantités de solutions, nous utilisons des colonnes de 1 g d'Allassion C. S. ; elles suffisent pour fixer les cations contenus dans 0,125 à 0,5 g de matière sèche, amenés finalement à un volume de 50 cm<sup>3</sup> permettant d'effectuer au moins trois dosages de chaque élément.

### III. RÉSULTATS

Le tableau III montre les résultats d'une série de dosages de calcium effectués parallèlement, sur une solution-type de cendres de feuillés d'ananas, par deux méthodes :

1° Méthode de référence : précipitation de l'oxalate de calcium, filtration à l'eau bouillante, redissolution du précipité dans l'acide sulfurique et titrage par du permanganate 0,02 N.

2° Photométrie de flamme après échange d'ions, suivant la technique exposée ci-dessus.

Nous avons utilisé pour cela une solution correspondant à 100 g de matière sèche par litre, le dosage par manganimétrie étant réalisé sur des

prises de 25 ml, la photométrie sur des prises de 20 ml amenées à un volume de 50 ml après échange d'ions et évaporation à sec. Le titre du permanganate était vérifié au moyen des solutions-étalons servant pour la photométrie de flamme.

La différence entre les moyennes n'est pas significative. La dispersion des résultats de la méthode photométrique est certes plus élevée que celle des résultats de la manganimétrie, mais elle est encore très acceptable puisque l'erreur relative probable est d'environ  $\pm 1,4 \%$  et que dans 95 % des cas l'erreur relative sera inférieure à  $\pm 4 \%$ .

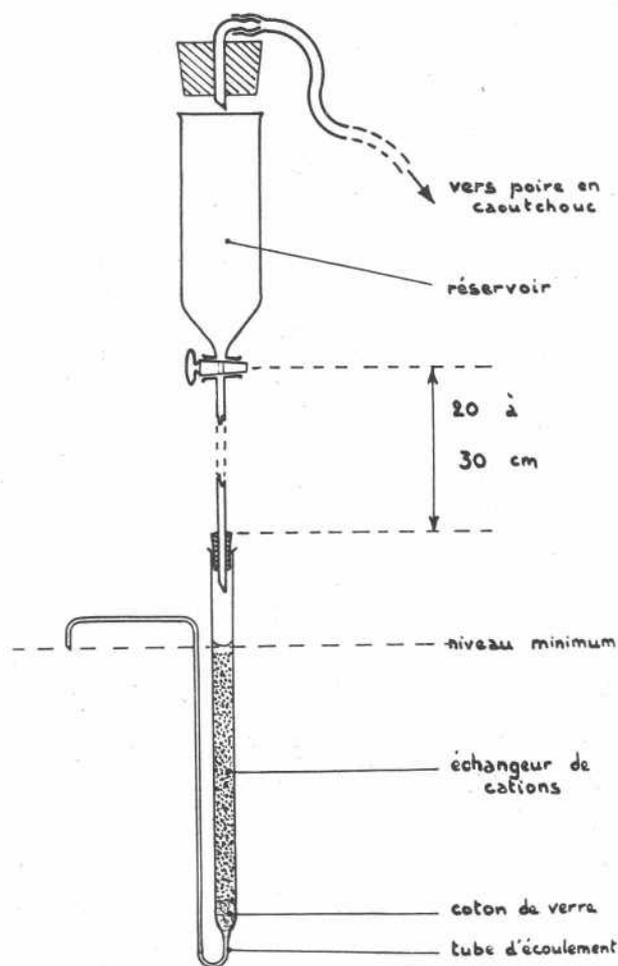


Fig.5.— Colonne échangeuse d'ions

**Conclusion.**

La méthode, que nous appliquons actuellement avec succès pour les analyses en grande série, présente à la fois une très grande rigueur et une élégante simplicité. L'interférence la plus gênante, celle du phosphore, est supprimée par la fixation et la récupération des éléments à doser sur une colonne

de résine échangeuse de cations ; les interférences réciproques qui existent entre les éléments à doser sont corrigées soit par la composition des solutions-étalons, soit par calcul graphique.

Le procédé d'échange d'ions sur colonne présente toutefois l'inconvénient d'une certaine lenteur : une journée environ. Mais, la solution une fois introduite, il nécessite très peu de sur-

veillance, et, surtout, les opérations peuvent être entièrement menées par un personnel non qualifié : ce point est particulièrement intéressant pour un Laboratoire d'Outre-Mer.

Foulaya, juillet 1956.

P. MARTIN-PREVEL,  
Ingénieur agronome,  
Physiologiste à l'I. F. A. C.

TABLEAU I

Essai de correction de l'interférence du phosphore par addition d'un grand excès d'ion phosphorique (400 p. p. m. de P).

N° d'échantillon (feuilles d'ananas)	K %		Ca %	
	Volu- métrie (1)	Photo- métrie	Volu- métrie (2)	Photo- métrie
12	2,57	2,57	0,31	0,23
13	2,58	2,55	0,32	0,22
14	2,58	2,53	0,31	0,23
15	2,62	2,62	0,31	0,23
16	2,38	2,35	0,30	0,22

(1) Distillation du cobaltinitrite (méthode Maume-Dulac).

(2) Manganimétrie de l'oxalate.

TABLEAU II

Effet de Mg, Mn, Fe, Al,  $\text{SO}_4^{---}$  et  $\text{SiO}_3^{---}$  sur les émissions de K, Ca et Na en présence d'un grand excès de  $\text{PO}_4^{---}$ .

N°	Concentrations en p. p. m.										Déviation du galvanomètre		
	K	Ca	Na	P	Mg	Mn	Fe	Al	S	SiO <sub>2</sub>	K	Ca	Na
1	800	120	10	400	0	0	0	0	0	0	57,5	22,5	22,0
2	800	120	10	400	50	10	4	6	80	4	57,5	22,5	22,0
3	800	120	10	400	100	20	8	12	160	8	57,5	22,5	22,0

(La composition de la solution n° 2 correspond très sensiblement à celle des solutions de feuilles d'ananas du tableau I.)

TABLEAU III

MANGANIMÉTRIE				PHOTOMÉTRIE			
N°	Ca p. p. m. trouvés	Écart par rapport à la moyenne	Carré de l'écart	N°	Ca p. p. m. trouvés	Écart par rapport à la moyenne	Carré de l'écart
1	314,4	+ 1,3	1,69	1	317,5	+ 4,5	20,25
2	313,6	+ 0,5	0,25	2	310,0	— 3,0	9,00
3	313,6	+ 0,5	0,25	3	310,0	— 3,0	9,00
4	313,6	+ 0,5	0,25	4	321,25	+ 8,25	68,06
5	313,6	+ 0,5	0,25	5	322,5	+ 9,5	90,25
6	313,6	+ 0,5	0,25	6	315,0	+ 2,0	4,00
7	312,8	— 0,3	0,09	7	322,5	+ 9,5	90,25
8	311,2	— 1,9	3,61	8	311,25	— 1,75	3,06
9	313,6	+ 0,5	0,25	9	303,75	— 9,25	85,56
10	315,2	+ 1,9	3,61	10	306,25	— 6,75	45,56
11	308,8	— 4,3	18,49	11	308,75	— 4,25	18,06
12	313,6	+ 0,5	0,25	12	307,5	— 5,5	30,25
E	Moyenne 313,1	Somme des carrés des écarts : 29,24		E	Moyenne 313,0	Somme des carrés des écarts : 473,30	
$\sigma$	Écart-type = $\sqrt{\frac{29,24}{11}} = 1,6$			$\sigma$	Écart-type = $\sqrt{\frac{473,30}{11}} = 6,5$		
$\sigma$ % E	Ecart-type % de la moyenne = 0,5 %			$\sigma$ % E	Écart-type % de la moyenne = 2 %		

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAKER (G. L.) and JOHNSON (L. H.). *Anal. Chem.*, 26, 465, 1954.  
(2) BAUSERMAN (H. M.) and CERNEY (R. R.). *Ibid.*, 25, 1821, 1953.  
(3) BRABSON (J. A.) and WILHIDE (W. D.). *Ibid.*, 26, 1060, 1954.  
(4) CATON (R. D.) and BREMNER (R. W.). *Ibid.*, 26, 805, 1954.  
(5) CHOW (T. J.) and THOMPSON (T. G.). *Ibid.*, 27, 18, 1955.  
(6) CHOW (T. J.) and THOMPSON (T. G.). *Ibid.*, 27, 910, 1955.  
(7) DEMORTIER (G.) et VAN HOECK (G.). *Bull. Inst. Agron. Gembloux*, 20, 57, 1952.  
(8) DENSON (J. R.). *J. Biol. Chem.*, 209, 233, 1954.  
(9) DIPPEL (W. A.), BRICKER (C. E.) and FURMAN (N. H.). *Anal. Chem.*, 26, 553, 1954.  
(10) EGGERSTEN (F. T.) and al. — Amer. Soc. Testing Materials, Symposium on flame photometry, Spec. Techn. Publ., 116, 52, 1953.  
(11) FINK (A.). *Oesterr. Chem. Ztg.*, 55, 74, 1954.  
(12) FORBES (G. B.) and D'AMBRUSO (M.). — *J. Biol. Chem.*, 212, 655, 1955.  
(13) GEHRKE (C. W.), AFFSPRUNG (H. E.) and WOOD (E. L.). — *J. Agr. Food Chem.*, 3, 48, 1955.  
(14) IVANOV (D. N.). *Zhur. Anal. Khim.*, 9, 334, 1954.  
(15) KICK (H.). *Z. Pfl. Ern. Düng. Bodenkd.*, 67, 53, 1954.  
(16) LEYTON (L.). *Analyst*, 79, 497, 1954.  
(17) MAC KAY (D. C.) and DELONG (W. A.). *Can. J. Agric. Sci.*, 34, 451, 1954.  
(18) MATHIS (W. T.). *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, 38, 387, 1955.  
(19) MAVRODINEANU (R.) et BOITEUX (H.). L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Ed. Masson, 1954.  
(20) PINTA (M.). *Ann. Agron.*, 6, 189, 1955.  
(21) PORTER (P.) and WYLD (G.). *Anal. Chem.*, 27, 733, 1955.  
(22) SCHARRER (K.) und JUNG (J.). *Z. Pfl. Ern. Düng. Bodenkd.*, 67, 240, 1954.  
(23) SCHNEIDER (R.). *Landw. Forsch.*, 6, 200, 1954.  
(24) SCHRENK (W. G.) and GLENDENING (B. L.). *Anal. Chem.*, 27, 1031, 1955.  
(25) SHOJI (K.) and NAKATA (S.). *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 64, 299, 1954.  
(26) TAKAHASHI (T.) and YOSHIDA (D.). *Japan Analyst*, 3, 207, 1954.  
(27) WESTERHOFF (H.). *Landw. Forsch.*, 7, 128, 1955.