

Détermination du magnésium par le jaune titane en colorimétrie automatique dans les plantes et les sols

par

J. J. LACŒUILHE, P. MARTIN-PRÉVEL, C. EGOUMÉNIDÈS

Institut Français de Recherches Fruitières Outre-Mer.

Devant le nombre croissant d'échantillons à analyser, le Laboratoire de Physiologie végétale de l'IFAC a adopté une chaîne d'analyseurs automatiques (Fruits, vol. 18, n° 10, p. 461, 1963). Le cœur de l'auto-analyseur Technicon est la pompe proportionnante, qui pompe de façon continue et simultanée les échantillons et les réactifs selon des débits pouvant varier de 1 à 8 grâce à des tubes élastiques de diamètres différents. Sur ces tubes s'appuient des rouleaux cylindriques qui, par leur mouvement continu et constant, font progresser les différents liquides dans le système, suivant les proportions exactes requises par le dosage. Les échantillons pompés de façon discontinue et par conséquent séparés par deux matelas d'air et un de liquide de rinçage sont fractionnés en un lot d'aliquotes par des bulles d'air et mélangés successivement aux différents réactifs dans des bobines.

Toute méthode de dosage dont le résultat peut s'exprimer sous forme d'un signal électrique enregistrable est utilisable : colorimétrie, photométrie de flamme, fluorométrie etc...

Les résultats s'inscrivent sur une bande enregistreuse sous forme de « pics » que l'on peut mesurer grâce à une courbe d'étalonnage. Celle-ci est établie à partir de pics obtenus avec des solutions de titre connu alors que l'eau distillée donne une droite appelée « ligne de base ».

Le magnésium est un des éléments majeurs analysés couramment dans les plantes et les sols pour la pratique du diagnostic foliaire. La méthode au jaune titane était, au début, la seule qui ait été adaptée à l'auto-analyseur Technicon. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés de l'étudier pour en permettre une utilisation courante (on entend par utilisation courante une série de deux cents échantillons analysés en continu).

Le jaune titane en solution aqueuse a une coloration jaune. En présence d'hydroxyde de magnésium colloïdal, il est adsorbé avec une coloration rose. Comme les réactions d'adsorption, la coloration dépend de nombreux facteurs : temps, température, pH, mode opératoire, facteurs qui restent relativement constants grâce à l'emploi de l'auto-analyseur. Cependant, les premiers résultats que nous avons obtenus étaient assez décevants (cf. fig. 1), car d'autres facteurs interviennent qui doivent être étudiés séparément, en particulier ceux inhérents à l'utilisation même de l'auto-analyseur.

Nous dégagerons donc les remarques faites au cours de cette étude, puis nous proposerons une méthode, l'ensemble devant permettre l'utilisation du jaune titane pour le dosage du magnésium avec l'analyseur automatique Technicon.

I. RECHERCHE D'UN ENREGISTREMENT CORRECT DES RÉSULTATS

En premier lieu, nous avons recherché les conditions à réaliser pour obtenir des enregistrements corrects des résultats de dosage.

1) Encrassement.

L'encrassement des bobines de mélange et de la cuve à flux continu est le principal inconvénient. Plus cet encrassement est faible, plus le nombre d'échantillons d'une même série peut être grand et plus la ligne de base reste stable dans le temps. Cela est essentiellement fonction des concentrations de magnésium et de jaune titane. Moins il y a de magnésium, moins il faut de jaune titane bien entendu.

La nature et la concentration du stabilisateur du colloïde influent également. Celui-ci peut concurrencer la coloration donnée par l'hydroxyde de magnésium : alcool polyvinylique (10), Tween 20, Sorbanox par exemple.

2) Stabilité de la ligne de base.

Le colloïde influe également sur la stabilité de la ligne de base.

Celle-ci peut être notablement améliorée par l'emploi d'un « T » débulleur relié à la cuve du colorimètre par un tube de diamètre assez faible. Ce système contribue à éliminer, la réaction étant terminée, les grains trop gros d'hydroxyde de magnésium. Même avec l'auto-analyseur, il est très difficile d'obtenir des grains de taille homogène, ce qui est cependant une condition de reproductibilité. Selon WESEMAEL

(11), c'est la concentration de la soude et la rapidité avec laquelle on l'ajoute qui déterminent la taille des grains dans la méthode manuelle. La soude influe sur l'allure de la courbe d'étalement, sa pente et sa position : dans certains cas, celle-ci peut ne pas passer par l'origine. C'est pourquoi il est préférable de munir l'arrivée de soude d'un dispositif anti-retour.

La stabilité dans le temps (c'est-à-dire au cours de l'analyse d'une série d'échantillons) dépend principalement, si on suppose un encrassement minimum, du jaune titane qui, conservé au contact de l'air en solution aqueuse, est instable même en fiole teintée. Pour y remédier partiellement, on peut employer le chlorhydrate d'hydroxylamine qui protège de l'oxydation et diminue l'interférence du manganèse et du fer. Il en résulte une modification de la pente de la courbe. Contrairement à certains auteurs (11) nous préparons cette solution de jaune titane pour son emploi immédiat.

3) Lisibilité des pics.

Elle dépend de la régularité du flux dans les tubes, les bobines de mélange et la cuve à flux continu. La viscosité du mélange fait que toutes les recommandations faites par les techniciens de la Société Technicon sont à observer aussi rigoureusement que possible. Mais il est primordial, même dans le cas de concentrations faibles en magnésium, d'utiliser un circuit préalable de dilution. Les échantillons ne sont plus

segmentés par l'air à l'arrivée dans le circuit proprement dit, ce qui permet un bullage beaucoup plus régulier. Les risques de contamination sont éliminés par le prélèvement d'eau de rinçage ou d'eau acidulée entre deux échantillons successifs.

4) Reproductibilité

Elle est en général bonne dans une même série :

Six déterminations successives sur une même solution ont donné les résultats suivants en p. cent : 0,278, 0,280, 0,280, 0,279, 0,280, 0,282. D'une série à l'autre on est souvent amené à faire une correction de corrélation qui ne dépasse guère 5 %. Il est nécessaire de reproduire aussi exactement que possible des conditions telles que la température, la position des bobines de mélange et des bouteilles de réactifs, qui déterminent les pertes de charge, importantes en milieu colloïdal.

La nature et la concentration du stabilisateur de colloïde varient selon les auteurs :

- alcool polyvinylique (2, 3),
- glycérol (3, 10) qui masque le cuivre,
- triéthanolamine qui masque les métaux lourds,
- saccharose (9) qui masque le calcium,
- amidon (10),
- sel de sodium de la carboxycellulose (Nymcel) (11),
- polyacrylate de sodium,
- gelatine (4),
- etc.

FIG. 1.

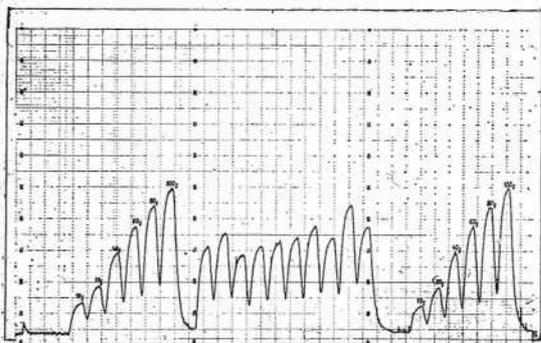


FIG. 2.

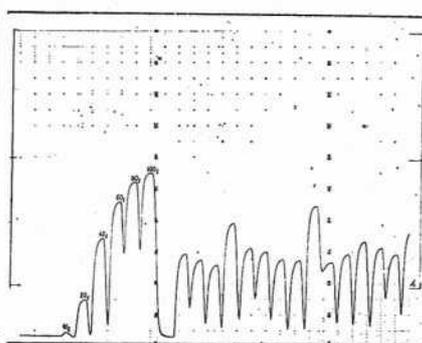
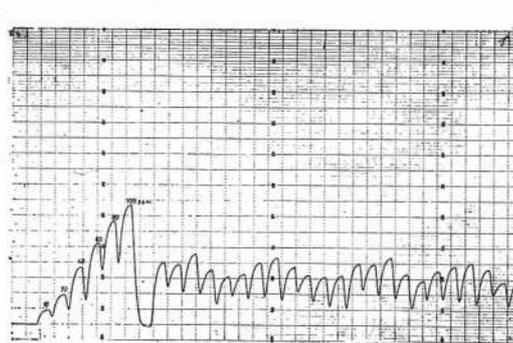


FIG. 3.



II. INTERFÉRENCES

La méthode au jaune titane est très sensible mais de nombreux ions interfèrent.

On peut les éliminer par des précipitations préalables : précipitations par le tungstate, le sulfure de sodium, l'oxine par exemple.

Nous n'envisagerons que les possibilités offertes par une solution compensatrice contenant agents masquants et tampons d'interférence.

1) Calcium.

L'E. G. T. A. (3, 6, 12) (acide éthylène glycol bis-amino éthyl NN' tétra-acétique) forme en solution basique

un chélate de calcium sans empêcher la formation d'hydroxyde de magnésium. Il forme un complexe plus fort avec le calcium qu'avec le magnésium ($\log K : 10,7$ pour Ca, $\log K : 5,4$ pour Mg). 1 500 p.p.m. de calcium n'interfèrent pas sur 50 p.p.m. de magnésium. Il s'agit donc d'un agent complexant très intéressant qui peut être utilisé dans d'autres méthodes d'analyse du magnésium où l'interférence du calcium est en général très gênante. Dans le cadre des procédés d'analyse en continu possibles avec l'auto-analyseur Technicon, nous pensons plus particulièrement au dosage fluorométrique du magnésium pour lequel la principale interférence est celle du calcium.

2) Phosphore (2, 5, 8).

Le calcium étant complexé par l'E. G. T. A., on élimine les risques de précipitations de phosphate de calcium qui perturbe l'allure des courbes.

Aux concentrations qui nous inté-

ressent et qui se situent en général au voisinage de 50 p.p.m., le rapport P/Mg n'est pas très différent de 1. L'interférence du phosphore ne dépasse pas sensiblement la précision de la méthode si la concentration de magnésium dans la cuve ne dépasse pas 2 p.p.m.

3) Fer (5, 7).

Sans éliminer le fer par précipitation préalable, on peut le masquer par la triéthanolamine mais elle a l'inconvénient de masquer également une partie du magnésium (cf. fig. 2). C'est pourquoi notre choix s'est porté sur le cyanure de potassium dont l'emploi avec l'auto-analyseur est beaucoup moins dangereux que dans la méthode manuelle. 40 p.p.m. de fer n'interfèrent pas sur 60 p.p.m. de magnésium. Cependant la présence de fer à cette concentration dans une série d'échantillons perturbe la formation des grains d'hydroxyde de magnésium et diminue la lisibilité des courbes obtenues.

FIG. 1. — Premiers enregistrements obtenus.

FIG. 2. — Influence de la triéthanolamine comme agent masquant.

FIG. 3. — Résultats obtenus avec le cyanure de potassium.

FIG. 4. — Schéma d'utilisation des réactifs.

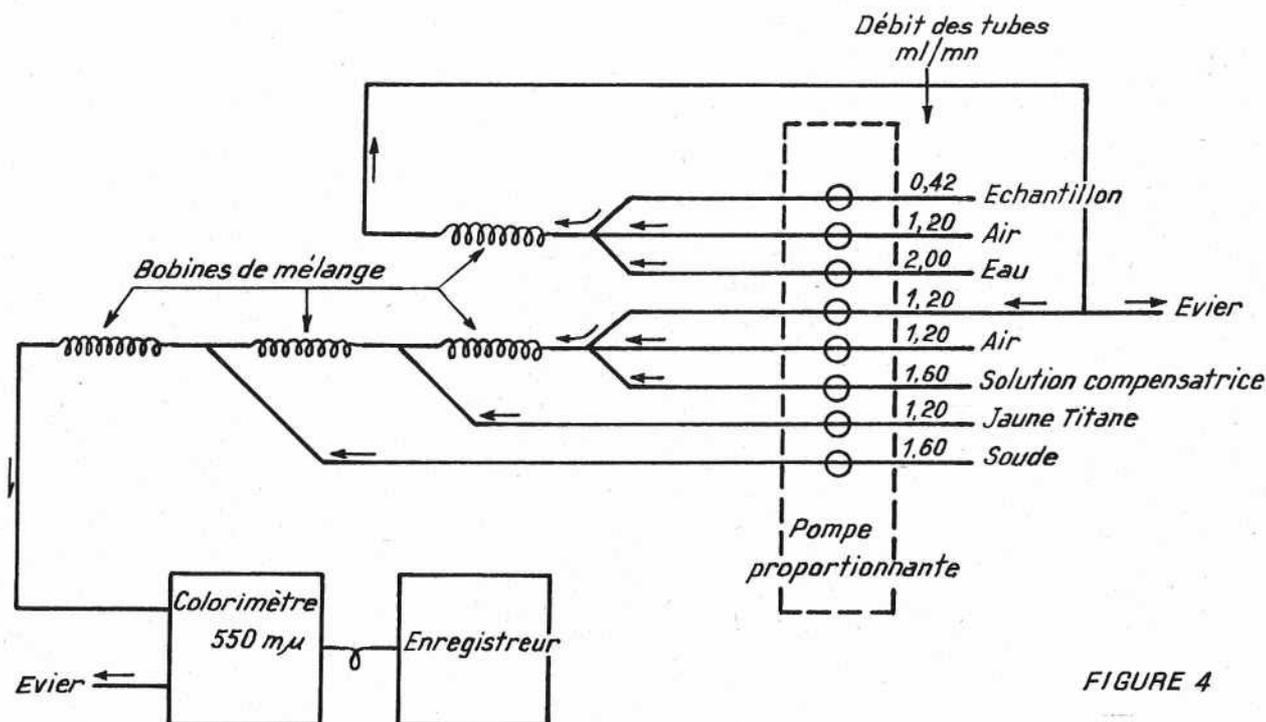


FIGURE 4

4) Aluminium (2, 3, 5).

Avec 50 mg de chlorure d'aluminium dans la solution compensatrice l'effet de l'aluminium est constant. 40 p.p.m. d'aluminium, concentration

très forte dans notre travail, n'interfèrent pas sur 60 p.p.m. de magnésium.

5) Manganèse (2, 5).

Le chlorhydrate d'hydroxylamine

qui stabilise le jaune titane empêche la formation de composés manganiques. Nous avons contrôlé son interférence aux mêmes concentrations que le fer et l'aluminium.

MÉTHODE

1) Jaune titane.

La concentration optimum de jaune titane peut varier suivant la provenance du colorant. Avec le produit MERCK on pourra préparer des solutions à 50 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l et 200 mg/l et on choisira celle qui donnera une réaction complète pour le maximum de la gamme. Cette solution contiendra 2 g/l de chlorhydrate d'hydroxylamine.

2) Soude 10 p. cent soit 100 g de soude en pastilles pour 1 l d'eau.

3) Solution compensatrice.

Solution A. On dissout 5 g d'E. G. T. A. dans de la soude 10 % en quantité suffisante. On ajuste à pH 7 avec de l'acide chlorhydrique dilué. On ajoute 45 mg Cl_3Al , $6H_2O$ et 700 mg

de CNK et on complète à 200 ml. Solution B. Alcool polyvinylique 2 % : 2 g d'alcool polyvinylique sont dissous dans environ 600 ml d'eau bouillante. Compléter à 1 l.

La solution compensatrice est constituée par 200 ml de la solution A + 400 ml de la solution B.

Ces réactifs seront employés selon le schéma de la figure 4.

Temps de prélèvement des échantillons 1 mn 30 s.

Temps de prélèvement du liquide de rinçage 10 s.

Les résultats obtenus avec la méthode proposée sont comparés avec ceux donnés par complexométrie.

Le tableau I donne les résultats de six incinérations sur 2 g d'un même échantillon de souche de bananier. Les résultats sont exprimés en p. cent de matière sèche.

On peut voir que la précision des deux méthodes est comparable.

Tableau I.

	Technicon	Complexométrie
N° 1.....	0,462	0,450
N° 2.....	0,460	0,452
N° 3.....	0,452	0,438
N° 4.....	0,455	0,438
N° 5.....	0,467	0,452
N° 6.....	0,460	0,445

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALLEN (M.). — A. R. East Maling, 1959, p. 116-117.
 (2) BRADFIELD (E. C.). — *Analyst*, 1960, 85, p. 666-670.
 (3) BRADFIELD (E. C.). — *Analyst*, 1961, 86, p. 269-271.
 (4) CARLES (J.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, 39, 4, p. 445-452.
 (5) DERDERIAN (M. D.). — *Anal. Chem.*, nov. 1961, 33, 12, p. 1796-1798.
 (6) FABREGAS (R.) et COLL. — *Talanta*, 1961, 8, p. 804-808.
 (7) FLASCHKA (H.) et PUSCHEL (R.). — *Z. Anal. Chem.*, 1954, 143, 5, p. 330-334.
 (8) GHOSH et ROY. — *Nature W.*, 1955, 24, p. 644.
 (9) GASPARYAN (O. B.) et MELKONYAN (N. R.). — *Izvest. Akad. Nauk. Armyan S. S. R. — Biol. Nauki*, 1961, 14, 7, p. 57-62.
 (10) MITCHELL. — *Analyst*, 1954, 79, p. 280.
 (11) VAN WESEMAEL (J. Ch.). — *Anal. Chim. Acta*, 1961, 25, 3, p. 238-247.
 (12) SCHMID (R. W.) et REILLY (Ch. N.). — *Anal. Chem.*, feb. 1957, 29, 2, p. 264-268.