HAL
open science

Utilisation analytique de la fluorescence X en chimie agricole

R. Guennelon, Richard Blanc, C. Rode

To cite this version:

R. Guennelon, Richard Blanc, C. Rode. Utilisation analytique de la fluorescence X en chimie agricole. Bulletin de l'Association Française pour l'Etude du Sol, 1964, 8, pp.288-290. hal-02730720

HAL Id: hal-02730720

https://hal.inrae.fr/hal-02730720v1

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANC 95

Extrait du
BULLETIN DE L'ASSOCIATION
FRANÇAISE POUR L'ÉTUDE DU SOL

- N°7 - juillet ; N°8 - août 1964 -

Utilisation analytique de la fluorescence en Chimie agricole.

Analytische Anwendung der Roentgen fluoreszenz in der Agrikulturchemie.

Analytical utilisation of the X-ray fluorescence in agricultural chemistry.

Аналитическое использование флуоресценции рентгеновых лучей в агро-химии

UTLISATION ANALYTIQUE DE LA FLUORESCENCE X EN CHIMIE AGRICOLE

R. GUENNELON - R. BLANC - Mme C. RODE
Station d'Agronomie d'Avignon

L'existence d'un spectre de raies, assez simple et particulier à chaque élément, obtenu par irradiation d'un échantillon par un faisceau de rayons X, ouvre de grandes possibilités puur le dosage rapide des éléments minéraux de numéro atomique supérieur à 12 dans les végétaux.

La formule générale donnant l'intensité du rayonnement émis, montre que cette intensité dépend de la concentration de l'élément à doser, mais aussi de la nature et de la composition du reste de l'échantillon ou matrice. On a montré que, par ordre de perturbation croissante, cette matrice influençait le dosage de Zn, Cu, Fe et Mn.

Pour ces quatre éléments, on a étudié du point de vue théoriqu et pratique, l'effet de la calcination et de l'adjonction d'un alourdisseur constitué par un élément de numéro atomique élevé.

Dans le premier cas, on effectue le dosage non sur la poudre végétale elle-même, mais sur les cendres, chaque échantillon, présenté sous forme de pastilles pressées, contenant toujours le même poids de cendres, soit 30% du poids total de la pastille. De cette façon, on élimine un des facteurs de perturbation du dosage; en effet, l'absorption dépend de la teneur en matière minérale de la matrice et lorsque ce taux de cendres varie, les effets de l'absorption varient dans le même sens. En utilisant toujours le même poids de cendres, on tend à rendre cette absorption plus forte, (d'où diminution de l'intensité), mais fixe. Comme par ailleurs, on concentre en même temps que la matière minérale, l'élémen à doser, on enregistre en définitive une intensité plus élevée que pour l'échantillon brut. Cette augmentation est de l'ordre de 300 à 350% pour un facteur de concentration de 6.

Mais cette technique ne tamponne pas les variations de concentrations des ions constituants la métière minérale, en particulier de la

somme Ca + K, qui provoque la plus grosse partie du phénomène d'absorption (Ca et K pouvant être considérés globalement, car les coefficients massiques d'absorption de ces deux éléments pour Fe Kα, Mn Kα, Cu Kα et Zn Kα, sont très voisins); si l'on admet que la somme Ca + K peut varier entre 10 et 30% du poids des cendres, l'adjonction de 0,5 gr., de CO_3Ba à 1 gramme de cendres, permet de tamponner les variations de composition de la matière minérale. L'utilisation de SO_4Sr est préférable afin d'éviter une proximité gênante de Mn Kα, Ba Lγ_3 et Ba Lγ_4 (toutes trois du premier ordre.

On a donc à notre disposition, la méthode suivante :

a) - Une quantité convenable de M.S. est calcinée à 525°, mélangée et calcinée à nouveau, pour obtenir des cendres homogènes. On détermine par pesée le taux de matières minérales. On homogénéise très bien les cendres, on en prélève 1 gramme que l'on mélange intimement à 0,5 gr. SO_4Sr et 1,5 gramme de cellulose colorée par du bleu de méthylène.

b) - On dispose d'une gamme réalisée par des mélanges de 1 gramme de sels de Ca, K et Mg (carbonates et sulfates) additionnée de 0,5 gramme SO_4Sr et 1,5 gramme de cellulose contenant des quantités connues de Fe, Mn, Cu et Zn.

Chaque mesure demande 4 à 6 minutes, une fois les échantillons préparés sous forme de pastilles, chaque pastille servant à la fois aux dosages des quatre éléments.

Les dosages de Co et Mo ne sont pas possibles directement. Des concentrations par voie chimique ont été étudiées pour tenter de résoudre le problème, les résultats sont encourageants, mais toutes les possibilités n'ont pas encore été examinées.

Les essais effectués pour les éléments extractibles des sols, ont montré l'impossibilité d'utilisation de cette technique pour Co et Mo, et les grosses difficultés que l'on peut rencontrer pour Cu, Zn et Mn pour des sols peu riches en ces éléments.

Pour les éléments de Mg à Ca dans les végétaux, la méthode est particulièrement intéressante et rapide, du fait que l'on utilise directement la poudre végétale non calcinée.

En ce qui concerne K et Ca une interaction de K sur Ca, oblige à faire le dosage de K pour obtenir une valeur sure de Ca. Mais le dosage se faisant sans calcination et en moins de trois minutes, le gain de temps est très appréciable. 30 échantillons dans lesquels K avait été dosé par photométrie de flamme, dans une série d'analyses courantes, n'ont donné par fluorescence qu'un seul écart égal à 10% pour une mesure et 5% pour une autre. Tous les autres échantillons présentent moins de 5% d'écart. Pour Ca, sans correction de l'effet d'absorption, de K, l'écart maximum avec les dosages chimiques est de 5%.

Pour P, la corrélation est également excellente, pour 40 échantillons, bien que quatre d'entre eux donnent des écarts supérieurs à 10%. Nous avons depuis, pour cet élément, rectifié les valeurs de la descrimination des impulsions qui n'éliminait pas l'influence perturbatrice de la raie de K du second ordre du Ca.

Pour S, le dosage s'effectue en six minutes, mais nous devons corriger nos mesures par la considération du taux de P présent, la raie S K étant immédiatement inférieure à la discontinuité d'absorption de P. L'effet de S sur le dosage de P est négligeable.

Le dosage de Mg par fluorescence est à la limite des possibilités de la méthode et de l'appareillage; il peut cependant s'effectuer sur les végétaux non calcinés. Chaque mesure (pic et fond) doit durer plus de quatre minutes pour obtenir une erreur théorique de comptage inférieure à 10% pour une teneur en Mg de l'ordre de 0,3 %. Un comptage de huit minutes ferait tomber l'erreur à 7% pour une teneur voisine de 0,3 % de Mg. Nous n'avons pas encore étudié les interférences possibles, ni les moyens simples pour améliorer la précision du dosage. En particulier, nous n'avons pas tenté d'améliorer le rendement de fluorescence par l'étude de l'influence de la tension et de l'ampérage d'alimentation du tube. Nous avons également travaillé avec un canal de discriminatio volontairement étroit pour améliorer le rapport Pic/ Fond, ce qui diminue le nombre de coups enregistrés. De toutes façons, il est peu probable que l'on puisse obtenir des résultats à moins de 5% près pour les teneurs moyennes rencontrées dans les végétaux. Pour améliorer le dosage, il faudrait soit travailler sur des cendres (concentrations), soit utiliser l'émission directe par excitation électronique, méthode que l'appareillage que nous possédons actuellement ne permet pas de réaliser.