

# Análisis mineral de tejido vegetal con bajo contenido en sílice :

## Propuesta de técnica de mineralización simplificada y de organización del procedimiento para el análisis multielemental

A. BONVALET (1), J. FERRAN (2) y E. CASASSAS (3)

**Resumen.** — Se propone una técnica de mineralización simplificada de las muestras de tejido vegetal que evita el uso de material de platino no empleando HF. De forma experimental (tomando como referencia la técnica que elimina la sílice por volatilización) se estudia los errores negativos que aparecen al determinar K, Ca, Mg y Na en diversas plantas. La técnica es aplicable a las plantas con contenido de SiO<sub>2</sub> inferior al 2 % porque en este caso los errores controlados no sobrepasan la desviación típica de los métodos. Algunas especies vegetales, aun teniendo mucha sílice, tienen un comportamiento particular y exhiben errores pequeños. Finalmente se sugiere una organización coordinada para proceder al análisis multielemental (P, Ca, Mg, K, Na, B, Cu, Fe, Mn, Zn).

### INTRODUCCIÓN

La muestra de tejido vegetal que entra en el laboratorio para su análisis ha de transformarse en una muestra de polvo vegetal fino y seco, siendo sometida a las operaciones de lavado, secado y molturación. Estas operaciones han de realizarse lo antes posible par evitar fermentaciones.

El lavado ha de hacerse con agua desionizada, usando, en pequeña proporción, un detergente no iónico. El material lavado y escurrido se extiende sobre bandejas y se sitúa en una estufa con circulación forzada de aire, durante una noche ( ~ 16 horas) a la temperatura de 70 °C. Por fin, se moltura el material en molinos de cuchillas o de bolas de agata hasta polvo fino. Para ampliar conocimientos en estas cuestiones puede consultarse Lachica y Sanchez-Alonso [1980], Leon *et al.* [1974] y Grundon y Asher [1981].

Una vez se dispone del polvo vegetal hay que proceder a la mineralización del mismo. Ante el dilema via seca o via húmeda, optamos por la mineralización por via seca, aceptando los criterios de C.I.I. [1968] y Pinta M. [1973] con cuya metodología hemos trabajado. En esta metodología se inscribe el uso de cápsulas de platino, material que permite el empleo del ácido fluorhídrico para eliminar la sílice contenida en el residuo mineral. Llegados a este punto, nos hemos planteado el interés que para ciertos laboratorios tiene el disponer de un procedimiento alternativo que evite el uso de material de platino, aunque su empleo quede restringido al análisis foliar de plantas cuyo contenido en sílice sea reducido. En este sentido proponemos un procedimiento de mineralización simplificado y, paralelamente, hemos preparado una lista de plantas a las que

resulta aplicable el procedimiento de mineralización simplificado.

Por otra parte, se ha considerado de interés el sugerir la forma de organización de las determinaciones posteriores a partir de la disolución principal procedente de la mineralización. Ciertas determinaciones pueden hacerse directamente tomando porciones o alicuotas de la disolución principal, pero en otros casos se requiere un programa de diluciones a partir de diversas alicuotas. Este programa puede ser útil para orientar el trabajo de un laboratorio que inicia su andadura en el campo del análisis foliar, evitando a sus técnicos un dilatado periodo de tanteos durante el cual el rendimiento del laboratorio acostumbra a ser reducido.

### I. — TÉCNICA DE MINERALIZACIÓN SIMPLIFICADA

El procedimiento que sigue es aplicable a las plantas cuyo contenido en sílice es inferior al 2 % de SiO<sub>2</sub> en su materia seca :

— se pesa 2 g. de polvo vegetal, secado previamente a 70 °C. durante 16 horas y enfriado durante 20 minutos en un desecador con óxido de calcio. La pesada se hace en cápsula de sílice fundida o de porcelana de forma baja y de unos 4 cm de diámetro ;

— se sitúa la cápsula con su contenido en el horno y se eleva la temperatura lentamente de manera que en un tiempo de 2 horas se alcance la temperatura de 500-520 °C. Después se mantiene esta temperatura de 500-520 °C. durante 2 horas más ;

— en frío, se humedecen las cenizas con 4 ml de HCl (1 + 1), añadidos lentamente con precaución ;

— después se sitúan las cápsulas sobre placa caliente hasta aparición de los primeros humos y se mantiene la temperatura a unos 60-70 °C. hasta la evaporación completa a sequedad ; ello permite la insolubilización de la

(1) Laboratoire d'Analyse minérale des Plantes du CIRAD, B.P. 5035, 34032 Montpellier Cedex (France).

(2) Dpto. de Química. Escuela Superior de Agricultura (Universidad Politécnica de Cataluña), Avda. Rovira Roure, 177, 25006 Lleida (España).

(3) Dpto. de Química Analítica. Facultad de Química (Universidad de Barcelona, Avda. Diagonal, 647, 08028 Barcelona (España))

silice y la hidrólisis de los pirofosfatos que se formaron durante el proceso de incineración de la muestra ;

— se redisuelve las sales solubles del residuo con 2 ml de HCl (1 + 1) dejando en reposo durante 15 minutos para que la acción disolvente del ácido se complete ;

— se filtra por papel « Whatman 40 Ashless » y se lava la cápsula y filtro con varias pequeñas porciones de agua caliente. El filtrado y aguas de lavado se recogen en un matraz aforado de 50 ml. Se enfría el matraz y se enrasa por adición de agua.

### 1. — Parte experimental.

Es conocido el hecho de que la silice, a pesar de los lavados que se haga, puede retener parcialmente los cationes alcalinos y alcalinotérreos por los que tiene especial afinidad. Por ello tiene interés el estudio de los errores que pueden presentarse al determinar por la técnica de mineralización simplificada (técnica 1) los cationes de potasio, calcio, magnesio y sodio en muestras vegetales de distinto contenido en silice y de características diversas. Se toma como técnica de referencia la que propone el C.I.I. [1968], publicada por Pinta [1973], que incluye la destrucción de la silice con ácido fluorhídrico (técnica 2).

También se estudia la repetibilidad de los análisis efectuados por la técnica 1 en relación con los que se realizan por la técnica 2, en nuestras condiciones experimentales.

#### a) Materiales y metodos.

##### — Material vegetal.

En el presente estudio se utilizan varias muestras vegetales de las que dispone CIRAD (antes GERDAT). En ciertos casos estas muestras constituyen series de muestras de una misma especie vegetal y de una procedencia determinada. Se ha procurado que algunas de ellas tengan contenidos elevados de silice.

##### — Métodos analíticos.

Al explicar el planteo experimental se ha aludido a dos técnicas de mineralización, técnica 1 y técnica 2, de las cuales derivan soluciones en las que procede hacer la determinación de cationes. El potasio y el sodio se determinan

por fotometría de llama y el calcio y magnesio por espectrofotometría de Absorción Atómica, siguiendo los procedimientos descritos por Bonvalet [1981].

#### b) Resultados y discusión.

En la Tabla I se estudia la repetibilidad de los resultados obtenidos por la técnica 1 y los obtenidos por la técnica 2 al hacer, en cada caso, 6 repeticiones del análisis de una misma muestra de hierba de prado que contiene 8,8 % de SiO<sub>2</sub> en su materia seca. El estudio estadístico, que incluye la misma tabla, indica que la repetibilidad de la determinación de potasio y sodio es mejor al emplear la técnica 1 ya que la desviación típica y el coeficiente de variación son menores ; no se aprecia el mismo efecto en la determinación del calcio y magnesio. Por otra parte, los valores de la desviación típica permiten valorar la significación que se ha de atribuir a las diferencias de resultados que se constatan más adelante ya que si éstas no superan el correspondiente valor de la desviación típica no deben de considerarse significativas en el caso de valores individuales.

En las Tablas II al V se hallan los resultados de los análisis que comparan la técnica 1 (mineralización simplificada) con la técnica 2 (mineralización con destrucción de silice). En estas tablas se incluye muestras de diverso tipo, seleccionadas para que tengan contenidos diversificados de silice. Las muestras de la misma especie vegetal y de procedencia diferenciada se han agrupado formando las series A, B y C. En las tablas se indican los errores absolutos y relativos de las determinaciones y sus valores medios que tienen especial interés en el caso de muestras de la misma serie. Dentro de cada serie las muestras se ordenan por contenido creciente de silice lo cual permite formar dos subgrupos, según el contenido de SiO<sub>2</sub> sea inferior o superior al 2 %.

La Tabla VI, obtenida a partir de los datos de las Tablas II al V, recoge los errores negativos máximos que hemos encontrado en nuestros ensayos al emplear la técnica 1 ; los datos son también clasificados en dos subgrupos según correspondan a muestras o series de muestras con bajo o elevado contenido en silice. Puede observarse que los errores de mayor magnitud se producen en la determinación del sodio y que para todos los elementos estudiados los

TABLE I. — Estudio de la repetibilidad de las determinaciones de varios elementos en una muestra :  
« Hierba de prado » con 8,8 % de SiO<sub>2</sub>  
(Etude de la répétabilité des déterminations de plusieurs éléments d'un échantillon : « Herbe des prés »,  
teneur en silice : 8,8 %)

	Técnica (Technique) 1 (Mineralización simplificada) (Minéralisation simplifiée)				Técnica (Technique) 2 (Mineralización con destrucción de silice) (Minéralisation avec destruction de Si O <sub>2</sub> )			
	K	Ca (% en M.S.)	Mg	Na	K	Ca (% en M.S.)	Mg	Na
	2,25	0,73	0,18	0,40	2,34	0,78	0,20	0,49
	2,26	0,71	0,19	0,44	2,30	0,76	0,20	0,50
	2,30	0,76	0,19	0,41	2,46	0,80	0,19	0,46
	2,24	0,73	0,18	0,40	2,40	0,76	0,19	0,46
	2,26	0,76	0,18	0,38	2,41	0,79	0,19	0,41
	2,25	0,72	0,18	0,38	2,41	0,77	0,19	0,42
X	2,26	0,735	0,183	0,402	X	2,39	0,777	0,193
σ	0,021	0,021	5,16.10 <sup>-3</sup>	0,022	σ	0,057	0,016	5,16.10 <sup>-3</sup>
CV%	0,93	2,82	2,82	5,52	CV%	2,39	2,10	2,67

TABLEA II. — Estudio de los errores que se manifiestan al determinar el potasio en material vegetal por la técnica 1, tomando de referencia la técnica 2.

(Etude des erreurs révélées lors de la détermination de la teneur en potassium sur le matériel végétal, par la technique 1. — Référence : technique 2)

Muestra o serie de muestras (Echantillon ou série d'échantillons)	% SiO <sub>2</sub> en M.S.	X <sub>1</sub> (1)	X <sub>2</sub>	E <sub>a</sub>	E <sub>r</sub> (2)	$\bar{E}_a$	$\bar{E}_r$
Serie A : 9 muestras distintas de palmera de Colombia (hoja 17) (9 échantillons différents de palmier de Colombie — feuille 17)	5,83	0,91	0,94	-0,03	- 3,2	-0,04	- 4,9
	6,09	0,84	0,90	-0,06	- 6,7		
	6,44	0,90	0,92	-0,02	- 2,2		
	6,89	0,79	0,80	-0,01	- 1,2		
	6,97	0,78	0,85	-0,07	- 8,2		
	7,34	0,89	0,92	-0,03	- 3,2		
	7,79	0,98	1,04	-0,06	- 5,8		
	7,91	0,94	1,00	-0,06	- 6,0		
	9,73	0,75	0,81	-0,06	- 7,4		
Serie B : 12 muestras distintas de cocotero de Vietnam (hojas) (12 échantillons différents de cocotier du Viet-Nam — feuilles)	1,40	1,82	1,89	-0,07	- 3,7	-0,017	- 2,23
	1,45	1,12	1,09	+0,03	+ 2,7		
	1,62	1,42	1,42	0,00	0,0		
	1,70	1,00	0,97	+0,03	+ 3,1		
	1,79	0,83	0,89	-0,06	- 6,7		
	1,87	1,11	1,14	-0,03	- 2,6		
	2,10	0,57	0,63	-0,06	- 9,5	-0,073	-13,6
	2,24	1,02	1,08	-0,06	- 5,6		
	2,51	1,05	1,09	-0,04	- 3,7		
	3,74	0,57	0,69	-0,12	-17,4		
	3,85	0,27	0,38	-0,11	-28,9		
	4,57	0,22	0,27	-0,05	-18,5		
Serie C : 10 muestras distintas de cocotero de Brasil (hojas) (10 échantillons différents de cocotier du Brésil — feuilles)	1,18	1,30	1,30	0,00	0,0	-0,016	- 0,09
	1,44	1,17	1,19	-0,02	- 1,7		
	1,45	1,84	1,88	-0,04	- 2,1		
	1,50	1,29	1,30	-0,01	- 0,8		
	1,58	1,36	1,34	+0,02	+ 1,5		
	1,60	2,05	2,10	-0,05	- 2,4		
	1,61	1,52	1,53	-0,01	- 0,7		
	2,99	1,42	1,58	-0,16	-10,1	-0,20	-13,6
	2,38	1,12	1,22	-0,10	- 8,2		
	3,47	1,18	1,52	-0,34	-22,4		
1 muestra cocotero de Perú (1 échant. de cocotier du Pérou)	2,38	1,76	1,86	-0,10	- 5,4	-0,10	- 5,4
1 muestra paja de trigo (1 échant. de paille de blé)	4,16	1,64	1,66	-0,02	- 1,2	-0,02	- 1,2
1 muestra maíz (hoja) (1 échant. de maïs — feuille)	3,6	1,40	1,42	-0,02	- 1,4	-0,02	- 1,4
1 muestra de cebada (grano) (1 échant. d'orge-grain)	0,17	0,52	0,51	+0,01	+ 2,0	+0,01	+ 2,0
1 muestra de avena (grano) (1 échant. d'avoine-grain)	0,02	0,51	0,52	-0,01	- 1,9	-0,01	- 1,9
1 muestra de hierba de prado (1 échant. d'herbe des prés)	8,8	2,26	2,39	-0,13	- 5,4	-0,13	- 5,4

(1) X<sub>1</sub> = % de potasio en M.S. (materia seca) por técnica 1 (mineralización simplificada) (Teneur en K sur M.S. — matière sèche — suivant la technique 1 — minéralisation simplifiée).

X<sub>2</sub> = % de potasio en M.S. (materia seca) por técnica 2 (mineralización con eliminación de la sílice) (Teneur en K sur M.S. — matière sèche — suivant la technique 2 minéralisation avec destruction de la silice).

(2) E<sub>a</sub> = X<sub>1</sub> - X<sub>2</sub> : es el error absoluto (erreur absolue)

$$E_r = \frac{X_1 - X_2}{X_2} \cdot 100 : \text{es el error relativo (erreur relative).}$$

$\bar{E}_a$  y  $\bar{E}_r$  son errores (absolutos y relativos) medios, que corresponden a un grupo de muestras o, a veces, a una única muestra. (erreurs absolues et relatives-moyennes, correspondant à une série d'échantillons ou, parfois, à un échantillon unique).

Sus valores estan en itálica cuando corresponden a muestras cuyo contenido en SiO<sub>2</sub> es superior al 2 %. (Les valeurs sont en italique lorsqu'elles correspondent à des échantillons dont la teneur en SiO<sub>2</sub> est supérieure à 2 %).

TABLA III. — Estudio de los errores que se manifiestan al determinar el calcio en material vegetal por la técnica 1, tomando de referencia la técnica 2.

(Etude des erreurs révélées lors de la détermination de la teneur en calcium sur le matériel végétal, par la technique 1. — Référence : technique 2)

Muestra o serie de muestras (Echantillon ou série d'échantillons)	% SiO <sub>2</sub> en M.S.	X <sub>1</sub> (1)	X <sub>2</sub>	E <sub>a</sub>	E <sub>t</sub> (2)	$\bar{E}_a$	$\bar{E}_t$
<b>Serie A</b> : 9 muestras distintas de palmera de Colombia (hoja 17) ordenadas por contenido creciente de SiO <sub>2</sub> (9 échant. différents de palmier de Colombie — feuille 17; classés par teneur croissante en SiO <sub>2</sub> )	5,83	0,68	0,70	-0,02	- 2,9	-0,034	- 5,13
	6,09	0,66	0,68	-0,02	- 2,9		
	6,44	0,63	0,67	-0,04	- 6,0		
	6,89	0,67	0,70	-0,03	- 4,3		
	6,97	0,78	0,81	-0,03	- 3,7		
	7,34	0,65	0,69	-0,04	- 5,8		
	7,79	0,58	0,62	-0,04	- 6,5		
	7,91	0,58	0,63	-0,05	- 7,9		
9,73	0,60	0,64	-0,04	- 6,2			
<b>Serie B</b> : 12 muestras distintas de cocotero de Vietnam (hojas), ordenadas por contenido creciente de SiO <sub>2</sub> (12 échant. différents de cocotier du Viêt-Nam — feuilles; classés par teneur croissante de SiO <sub>2</sub> )	1,40	0,32	0,33	-0,01	- 3,0	-0,013	- 4,35
	1,45	0,21	0,22	-0,01	- 4,5		
	1,62	0,23	0,25	-0,02	- 8,0		
	1,70	0,25	0,24	+0,01	+ 4,2		
	1,79	0,27	0,29	-0,02	- 6,9		
	1,87	0,35	0,38	-0,03	- 7,9		
	2,10	0,30	0,33	-0,03	- 9,1		
	2,24	0,27	0,30	-0,03	-10,0		
2,51	0,33	0,36	-0,03	- 8,3	-0,037	- 9,47	
3,74	0,33	0,36	-0,03	- 8,3			
3,85	0,41	0,47	-0,06	-12,8			
4,57	0,44	0,48	-0,04	- 8,3			
<b>Serie C</b> : 10 muestras distintas de cocotero de Brasil (hojas), ordenadas por contenido creciente de SiO <sub>2</sub> (10 échantillons différents de cocotier du Brésil — feuilles; classés par teneur croissante en SiO <sub>2</sub> )	1,18	0,33	0,35	-0,02	- 5,7	-0,017	- 4,94
	1,44	0,30	0,32	-0,02	- 6,2		
	1,45	0,40	0,40	0,00	0,0		
	1,50	0,42	0,43	-0,01	- 2,3		
	1,58	0,34	0,35	-0,01	- 2,9		
	1,60	0,34	0,37	-0,03	- 8,1		
	1,61	0,31	0,32	-0,03	- 9,4		
	2,38	0,27	0,31	-0,04	-12,9		
2,99	0,21	0,23	-0,02	- 8,7			
3,47	0,18	0,23	-0,05	-21,7			
1 muestra de cocotero de Perú (1 échant. de cocotier du Pérou)	2,38	0,29	0,30	-0,01	- 3,3	-0,01	- 3,3
1 muestra paja de trigo (1 échant. de paille de blé)	4,16	0,31	0,33	-0,02	- 6,1	-0,02	- 6,1
1 muestra maíz (hoja) (1 échant. de maïs — feuille)	3,6	0,37	0,38	-0,01	- 2,6	- 0,01	- 2,6
1 muestra de cebada (grano) (1 échant. d'orge-grain)	0,17	0,06	0,06	0,00	0,0	0,00	n.s.
1 muestra de avena (grano) (1 échant. d'avoine-grain)	0,02	0,09	0,09	0,00	0,0	0,00	n.s.
1 muestra de hierba de prado (1 échant. d'herbe des prés)	8,8	0,74	0,78	-0,04	- 5,15	-0,04	- 5,2

Notas. — Ver las de la Tabla II (V. les notes du Tabl. II).

— n.s. : no significativo (non significatif).

errores son mucho menores cuando el contenido de sílice es inferior al 2 %.

Conviene también señalar que los errores máximos que recoge la Tabla VI siempre corresponden a muestras de cocotero (serie B, serie C, o cocotero de Perú) y que en las Tablas II al V se encuentran otras muestras con mayores contenidos de sílice que, a pesar de ello, presentan errores inferiores. Así pues, resulta que el contenido en sílice no es el único factor que afecta los errores negativos que tene-

mos al aplicar la técnica 1; la hierba de prado con un 8,8 % de SiO<sub>2</sub> o la palmera de Colombia, cuyos contenidos de sílice superan el 6 %, manifiestan errores de análisis menos importantes de los esperados. Al buscar una explicación a este hecho, aparentemente contradictorio, atrae nuestra atención la circunstancia de que algunas de las muestras menos afectadas por los errores tienen los más altos contenidos de potasio y calcio y, en el caso de la hierba de prado también de sodio. Ello implica que los

TABLA IV. — Estudio de los errores que se manifiestan al determinar el magnesio por la técnica 1, tomando de referencia la técnica 2.

(Etude des erreurs révélées lors de la détermination de la teneur en magnésium sur le matériel végétal, par la technique 1. — Référence : technique 2)

Muestra o serie de muestras (Echantillon ou série d'échantillons)	% SiO <sub>2</sub> en M.S.	X <sub>1</sub> (1)	X <sub>2</sub>	E <sub>a</sub>	E <sub>t</sub> (2)	$\bar{E}_a$	$\bar{E}_t$			
<b>Serie A :</b> 9 muestras distintas de palmera de Colombia (hoja 17) (9 échant. différents de palmier de Colombie feuille 17)	5,83	0,23	0,24	-0,01	-4,2	-0,01	-2,2			
	6,09	0,26	0,27	-0,01	-3,7					
	6,44	0,23	0,23	0,00	0,0					
	6,89	0,26	0,27	-0,01	-3,7					
	6,97	0,25	0,25	0,00	0,0					
	7,34	0,24	0,25	-0,01	-4,0					
	7,79	0,25	0,25	0,00	0,0					
	7,91	0,23	0,24	-0,01	-4,2					
	9,73	0,27	0,27	0,00	0,0					
<b>Serie B :</b> 12 muestras distintas de cocotero de Vietnam (hojas), (12 échant. différents de cocotier du Viêt-Nam — feuilles)	1,40	0,14	0,16	-0,02	-12,5	-0,013	-5,25			
	1,45	0,33	0,36	-0,03	-8,3					
	1,62	0,27	0,28	-0,01	-3,6					
	1,70	0,50	0,49	+0,01	+2,0					
	1,79	0,39	0,39	0,00	0,0					
	1,87	0,30	0,33	-0,03	-9,1					
	2,10	0,36	0,38	-0,02	-5,3			-0,01	-2,10	
	2,24	0,40	0,41	-0,01	-2,4					
	2,51	0,41	0,42	-0,01	-2,4					
	3,74	0,38	0,35	+0,03	+8,6					
	3,85	0,35	0,36	-0,01	-2,8					
	4,57	0,43	0,42	+0,01	+2,4					
<b>Serie C :</b> 10 muestras distintas de cocotero de Brasil (hojas) (10 échant. différents de cocotier du Brésil — feuilles)	1,18	0,36	0,37	-0,01	-2,7	-0,01	-2,26			
	1,44	0,33	0,34	-0,01	-2,9					
	1,45	0,32	0,32	0,00	0,0					
	1,50	0,46	0,46	0,00	0,0					
	1,58	0,37	0,38	-0,01	-2,6					
	1,60	0,35	0,36	-0,01	-2,8					
	1,61	0,40	0,42	-0,02	-4,8					
	1,76	0,38	0,39	-0,01	-2,6					
	2,38	0,34	0,36	-0,02	-5,6			-0,02	-5,6	
	2,99	0,35	0,36	-0,01	-2,8					
	3,47	0,22	0,24	-0,02	-8,3					
	1 muestra de cocotero de Perú (1 échant. de cocotier du Pérou)	2,38	0,27	0,28	-0,01			-3,6	-0,01	-3,6
	1 muestra de paja de trigo (1 échant. de paille de blé)	4,16	0,04	0,05	-0,01			-20,0	-0,01	n.s.
	1 muestra de maíz (hoja) (1 échant. de maïs — feuille)	3,6	0,17	0,17	0,00			0,0	0,00	0,0
	1 muestra de cebada (grano) (1 échant. d'orge-grain)	0,17	0,12	0,12	0,00			0,0	0,00	n.s.
1 muestra de avena (grano) (1 échant. d'avoine-grain)	0,2	0,13	0,12	+0,01	+8,3	+0,01	n.s.			
1 muestra de hierba de prado (1 échant. d'herbe des prés)	8,8	0,18	0,19	-0,01	-5,2	-0,01	-5,2			

Notas. — Ver las de la Tabla II (V les notes du Tabl. II).  
— n.s. : no significativo (non significatif).

errores observados al realizar los análisis de diversas muestras pueden correlacionarse de forma inversa con el contenido global de los cationes estudiados en este trabajo.

Un análisis de los valores numéricos de la Tabla VI, con especial atención a los errores absolutos ya que los relativos varían en función del contenido del elemento en la muestra, permite concluir que cuando el contenido de sílice es inferior al 2 % los errores absolutos son pequeños y despreciables al tener el mismo orden de magnitud de la des-

viación típica obtenida en el estudio de repetibilidad de la Tabla I. La importancia del error absoluto es mayor en los casos de elevado contenido en sílice afectando de forma especial la determinación del potasio y el sodio con un error absoluto de 0,2 y 0,3 respectivamente. Estos errores, no obstante, han de considerarse como valores límite ya que con contenidos similares de sílice, en función del acompañamiento matricial de la muestra, pueden darse errores mucho menores, tal como se ha explicado anteriormente.

TABLA V. — Estudio de los errores que se manifiestan al determinar el sodio por la técnica 1, tomando de referencia la técnica 2.

(Etude des erreurs révélées lors de la détermination de la teneur en sodium sur le matériel végétal, par la technique 1. — Référence : technique 2)

Muestra o serie de muestras (Echantillon ou série d'échantillons)	% SiO <sub>2</sub> en M.S.	X <sub>1</sub> (1)	X <sub>2</sub>	E <sub>a</sub>	E <sub>r</sub> (2)	$\bar{E}_a$	$\bar{E}_r$
Serie B : 21 muestras distintas de cocotero de Vietnam (hojas) (21 échant. différents de cocotier du Viêt-Nam — feuilles)	1,40	0,18	0,18	0,00	0,0	-0,032	- 8,15
	1,45	0,48	0,52	-0,04	- 7,7		
	1,62	0,43	0,46	-0,03	- 6,5		
	1,70	0,19	0,19	0,00	0,0		
	1,79	0,33	0,40	-0,07	-17,5		
	1,87	0,24	0,29	-0,05	-17,2		
	2,10	0,32	0,32	0,00	0,0	-0,06	-22,3
	2,24	0,17	0,23	-0,06	-26,1		
	2,51	0,18	0,20	-0,02	-10,0		
	3,74	0,22	0,31	-0,09	-29,0		
	3,85	0,20	0,32	-0,12	-37,5		
	4,57	0,20	0,29	-0,09	-31,0		
1 muestra de cocotero de Perú (1 échant. de cocotier du Pérou)	2,38	0,12	0,46	-0,34	-73,9	-0,34	-73,9
1 muestra de paja de trigo (1 échant. de paille de blé)	4,16	0,01	0,01	0,00	0,0	0,00	n.s.
1 muestra de maiz (hoja) (1 échant. de maïs — feuille)	3,6	0,01	0,02	-0,01	-50,0	-0,01	n.s.
1 muestra de cebada (grano) (1 échant. d'orge-grain)	0,17	0,01	0,02	-0,01	-50,0	-0,01	n.s.
1 muestra de avena (grano) (1 échant. d'avoine-grain)	0,2	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	n.s.
1 muestra de hierba de prado (1 échant. d'herbe des prés)	8,8	0,40	0,46	-0,06	-13,0	-0,06	-13,0

Notas. — Ver las de la Tabla II (V. les notes du Tabl. II).  
— n.s. : no significativo (non significatif).

TABLA VI. — Errores negativos maximos que se cometen al hacer la mineralización por la técnica de mineralización simplificada (técnica 1), según los datos de las tablas I a V

(Erreurs négatives maximales commises lors de la minéralisation par la technique de minéralisation simplifiée — technique 1 — d'après les données des tableaux I à V)

Determinación del elemento (Détermination de l'élément)	Muestras con % SiO <sub>2</sub> < 2 % (Echant. à teneur en silice)		Muestras con % SiO <sub>2</sub> > 2 % (Echant. à teneur en silice)	
	$\bar{E}_a$ (máx.)	$\bar{E}_r$ (máx.)	$\bar{E}_a$ (máx.)	$\bar{E}_r$ (máx.)
K	0,02 (serie B)	2,2 (serie B)	0,20 (serie C)	14 (serie C)
Ca	0,02 (serie C)	4,9 (serie C)	0,04 (serie C)	14 (serie C)
Mg	0,01 (serie B)	5,2 (serie B)	0,02 (serie C)	5,6 (serie C)
Na	0,03 (serie B)	8,2 (serie B)	0,34 (cocotero Perú)	73,9 (cocotero Perú)

Notas

(1)  $\bar{E}_a$  (máx.) es el máximo error absoluto medio, según las Tablas I a V, expresado en % del elemento en M.S. (materia seca) (erreur absolue moyenne, maximale, selon les tableaux I à V, exprimée en % de l'élément sur M.S. — (matière sèche).

$\bar{E}_r$  (máx.) es el máximo error relativo medio, según las Tablas I a V, y corresponde al error porcentual con respecto al resultado obtenido con técnica 2 de referencia (erreur relative moyenne, maximale selon les tableaux I à V, qui correspond au pourcentage d'erreur par rapport au résultat obtenu par la technique 2 de référence).

(2) Serie B corresponde a muestras de cocotero de Vietnam (correspondant aux échantillons de cocotier du Viêt-Nam).

Serie C corresponde a muestras de cocotero de Brasil (correspondant aux échantillons de cocotier du Brésil).



## 2. — Aplicación de la técnica de mineralización simplificada.

Después del estudio experimental expuesto podemos concluir que la técnica 1, descrita en el punto 2 es siempre aplicable a muestras de tejido vegetal cuyo contenido en sílice es inferior al 2 % sobre materia seca ya que, en este caso, no se comenten errores apreciables. Entre las plantas cuyas muestras foliares tienen bajo contenido de sílice citaremos : peral, manzano, vid, melocotonero, olivo, agrios, kiwi, pasionaria, té, café y hevea o jebe, entre otras. También tienen contenidos reducidos en sílice algunos granos de cereales como la cebada, avena o trigo, pero no la parte herbácea de la planta.

Nos referimos ahora a las plantas que presentan un contenido elevado de sílice. Entre ellas se encuentran algunas muestras foliares de cocotero y de palmera y de forma más generalizada las muestras foliares de maíz, sorgo, trigo, mijo, arroz, entre otras. Cuando estas muestras son tratadas por la técnica de mineralización simplificada se comete un cierto error en la determinación de los cationes alcalinos y alcalinotérreos. No obstante, excepción hecha del sodio que es el elemento más fuertemente absorbido por la sílice, los errores de la determinación de potasio, calcio y magnesio por la técnica 1 pueden caer, en ciertas ocasiones y para algunas especies, dentro de unos límites de error tolerables ya que normalmente el error será inferior al que aparece como límite máximo en la Tabla VI.

## II. — DETERMINACIONES POSIBLES A PARTIR DE LA SOLUCIÓN DE MATERIAL MINERALIZADO : SU ORGANIZACIÓN

El proceso de mineralización termina dando la solución que hemos situado en el matraz aforado de 50 ml (solución A). La experiencia nos ha demostrado que es sumamente útil disponer de un plan general de organización del trabajo del laboratorio orientado a la determinación de los diversos elementos que se pueden analizar a partir de la solución A. En la Figura 1 se representa, de forma esquemática, el plan general que proponemos. En el mismo se indica la solución que conviene tomar en cada caso para

iniciar el proceso de determinación de un elemento o grupo de elementos, haciendo mención de las metodologías a seguir. Normalmente, al hacer las determinaciones por los procedimientos sugeridos, comprobamos que la concentración del elemento analizado es la adecuada. No obstante, en el análisis de ciertas plantas puede ocurrir que la concentración de algún elemento en la solución propuesta en el esquema de la Figura 1 sea demasiado elevada y que, por ello, quede fuera del rango de concentración que conviene a la metodología prevista ; en ese caso, será suficiente hacer una dilución adicional de la solución que motiva el problema para que la determinación del elemento sea posible ; conviene tomar nota de la clase y de la procedencia de las muestras que requieren estas diluciones adicionales para prever, en lo sucesivo, estos casos especiales.

### Recomendaciones para la preparación y manejo de las soluciones patrón de Ca, Mg, K, y Na :

La solución C y la solución D (véase Fig. 1) pueden prepararse con ayuda de dosificadores o bien de dilutores, cuando lo justifica el elevado número de muestras a analizar. En este caso, con el fin de evitar los errores implicados en el proceso de dilución, resulta de interés el uso de soluciones patrón de concentración intermedia que contengan el 2 % (v/v) de HCl concentrado ; estas soluciones se someten al mismo proceso de dilución 1/20 que la muestra, empleando en todos los casos el mismo utillaje. De este modo, aprovechamos las buenas cualidades de repetibilidad de los volúmenes dosificados, que normalmente tienen los dilutores y dosificadores, y se evita la transmisión de los errores sistemáticos que podrían derivarse de un ajuste inexacto de los volúmenes a dosificar. Estos errores sistemáticos quedan automáticamente compensados al usar el mismo procedimiento y utillaje de dilución para las muestras y los patrones. En consecuencia, los patrones de Ca, Mg, K y Na se preparan de una concentración 20 veces superior a la que se prevé utilizar en el espectrofotómetro de Absorción Atómica o en el fotómetro de llama. La dilución posterior de los patrones de Ca y Mg se hará con la misma disolución de sales de lantano que se emplea para las muestras (véase la preparación de la solución D).

En todos los casos la concentración de ácido clorhídrico de los patrones, ha de coincidir con la de las muestras.

### NOTA :

Nombres científicos de las plantas citadas en las tablas y en el texto (*Liste des noms scientifiques des plantes mentionnées dans les tableaux et le texte*).

Olivo ( <i>Olivier</i> ) .....	<i>Olea europaea</i> L.	Palmera ( <i>Palmier à huile</i> ) ..	<i>Elaeis guineensis</i> Jacq.
Kiwi .....	<i>Actinidia chinensis</i> Planch.	Cocotero ( <i>Cocotier</i> ) ....	<i>Cocos nucifera</i> L.
Grenadille		Trigo ( <i>Blé</i> ) .....	<i>Triticum aestivum</i> (L.) Thell
(o pasionaria) .....	<i>Passiflora</i> sp.	Maíz ( <i>Mais</i> ) .....	<i>Zea mays</i> L.
Té ( <i>Theier</i> ) .....	<i>Camellia</i> sp.	Cebada ( <i>Orge</i> ) .....	<i>Hordeum vulgare</i> L.
Café ( <i>Caféier</i> ) .....	<i>Coffea</i> sp.	Avena ( <i>Avoine</i> ) .....	<i>Avena sativa</i> L.
Hevea o jebe ( <i>Hévéa</i> ) ...	<i>Hevea</i> sp.	Peral ( <i>Poirier</i> ) .....	<i>Pyrus communis</i> L.
Sorgo .....	<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench	Manzano ( <i>Pommier</i> ) ....	<i>Malus sylvestris</i> Mill.
Arroz ( <i>Riz</i> ) .....	<i>Oryza sativa</i> L.	Vid ( <i>Vigne</i> ) .....	<i>Vitis vinifera</i> L.
Mijo ( <i>Millet</i> ) .....	<i>Panicum miliaceum</i> L.	Melocotonero ( <i>Pêcher</i> ) ..	<i>Prunus persica</i> (L.) Batsch

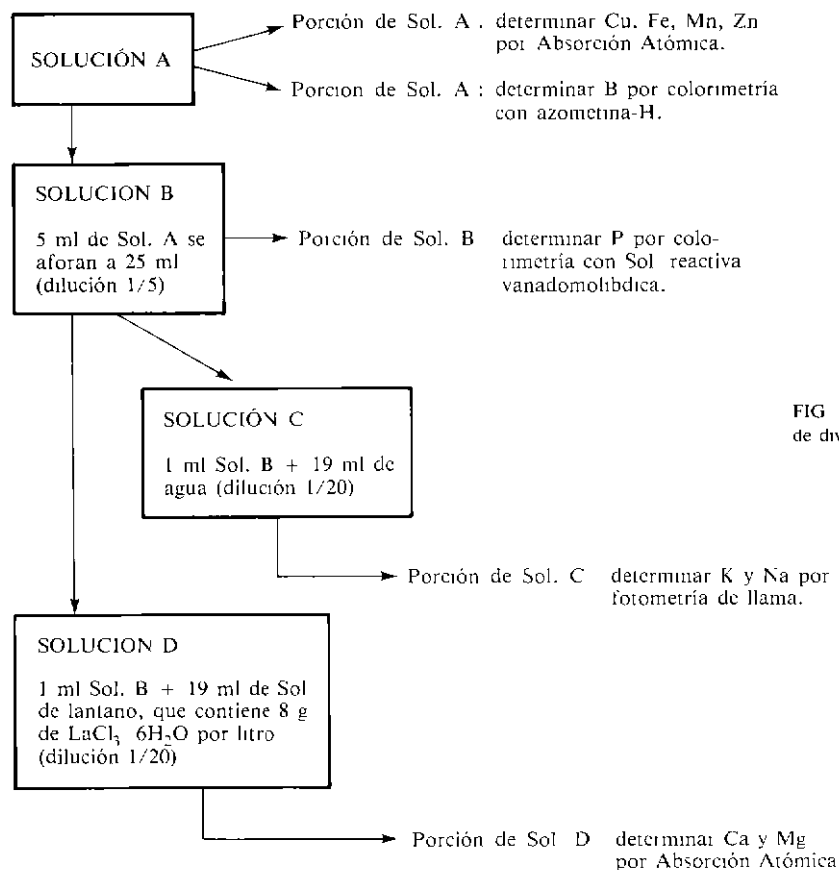


FIG 1 — Plan general de organización para la determinación de diversos elementos partiendo de la solución A

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BONVALET A. (1981) — *Oléagineux*, 36, N° 2, p. 83-89.
- [2] C.I.I. (Comité Inter-Instituts d'Etude des Techniques Analytiques du Diagnostic Fobaire) (1968). — Communication présentée au 11<sup>e</sup> Colloque Européen et Méditerranéen sur le Contrôle de l'Alimentation des Plantes Cultivées, Séville Espagne, Sept. 1968, p. 103-122.
- [3] LACHICA M., SANCHEZ-ALONSO F. (1980). — Communication présentée au V<sup>e</sup> Colloque International sur le Contrôle de l'Alimentation des Plantes Cultivées, Castelfranco Veneto, Italie, Août 1980, Vol 1, p. 63-71.
- [4] LEON A., LOPEZ-ANDREU F. J., ROMOJAR F., ALCARAZ C. (1974). — *An. Edafol. Agrobiol.*, 33 (9-19), p. 894-861.
- [5] GRUNDON N. J., ASHER C. J. (1981). — *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 12, N° 12, p. 1181-1194.
- [6] PINTA M. (1973). — *Oléagineux*, 28, N° 2, p. 87-92.

## RÉSUMÉ

**Analyse minérale de tissus végétaux à faible teneur en silice : Proposition d'une technique de minéralisation simplifiée et d'un plan d'organisation de la méthode d'analyse multiélémentaire.**

A. BONVALET, J. FERRAN et E. CASASSAS, *Oléagineux*, 1986, 41, N° 3, p. 141-151.

On propose une technique de minéralisation simplifiée d'échantillons de tissus végétaux, évitant l'usage de matériel en platine et l'application du traitement par l'acide fluorhydrique. Cette expérience prenant comme référence la méthode avec élimination de la silice par volatilisation, étudie les erreurs négatives qui peuvent apparaître lors de la détermination de la teneur en K, Ca, Mg et Na de diverses plantes. Cette technique est applicable aux végétaux dont la teneur en silice est inférieure à 2 % car les erreurs contrôlées dans ce cas ne dépassent pas l'écart-type des méthodes d'analyse. Certaines espèces végétales, malgré leur teneur élevée en silice, ont un comportement particulier et ne révèlent que de faibles erreurs. Enfin, on présente un plan d'organisation coordonnée pour mener à bien l'analyse multiélémentaire (P, Ca, Mg, K, Na, B, Cu, Fe, Mn, et Zn).

## SUMMARY

**Mineral analysis of plant tissues with a low silica content : Proposal for a simplified mineralization technique and for a multi-element analysis method organization plan.**

A. BONVALET, J. FERRAN and E. CASASSAS, *Oléagineux*, 1986, 41, N° 3, p. 141-151.

A simplified technique for the mineralization of plant-tissue samples is proposed, to avoid using platinum equipment and treatments with hydrofluoric acid. This experiment, which is based on the volatilization method of eliminating silica, studies negative errors which sometimes occur when determining contents in K, Ca, Mg and Na of different plants. This technique can be applied to plants whose silica content is less than 2 p. 100, because controlled errors in this case are no greater than the standard deviation found in analysis methods. Certain plant species, in spite of their high silica content, have a particular behaviour and show only slight errors. Finally, a coordinated organization plan is given for the successful completion of the multi-element analysis (P, Ca, Mg, K, Na, B, Cu, Fe, Mn, and Zn).



# Analyse minérale de tissus végétaux à faible teneur en silice :

## Proposition d'une technique de minéralisation simplifiée et d'un plan d'organisation de la méthode d'analyse multiélémentaire

A. BONVALET (1), J. FERRAN (2), et E. CASASSAS (3)

### INTRODUCTION

Les échantillons de tissus végétaux qui arrivent au laboratoire d'analyses minérales doivent être transformés en une poudre fine et sèche. Pour y parvenir, ces échantillons sont soumis à des opérations de lavage, séchage et broyage, le plus tôt possible afin d'éviter toute fermentation.

Le lavage est effectué avec de l'eau désionisée additionnée d'une faible quantité de détergent non ionique. Une fois que le matériel végétal est lavé et essoré, il est placé sur des plateaux que l'on dispose dans une étuve à circulation d'air forcée, pendant une nuit (environ 16 heures), à la température de 70 °C. Puis, ce matériel végétal est broyé à l'aide d'un broyeur à couteaux ou à billes d'agate, jusqu'à obtention d'une poudre fine. Pour de plus amples renseignements se reporter aux travaux de Lachica et Sanchez-Alonso [1980], Leon *et al.* [1974], Grundon et Asher [1981].

La poudre fine obtenue doit subir ensuite le traitement de minéralisation. A cet effet, nous avons choisi la technique de minéralisation par voie sèche, au détriment de la voie humide, suivant les critères de C.I.I. [1968], et de Pinta M. [1973], dont nous avons adopté la méthodologie. Celle-ci implique l'utilisation de capsules en platine, matériel permettant le traitement par l'acide fluorhydrique en vue d'éliminer la silice du résidu minéral. Sur ce point, nous avons réfléchi à l'intérêt que présente pour certains laboratoires l'adoption d'une autre méthode possible évitant l'usage de matériel en platine, bien que cette méthode ne soit applicable qu'à l'analyse foliaire de plantes à faible teneur en silice en général. Dans cette optique, nous proposons une technique de minéralisation simplifiée ; parallèlement nous avons préparé une liste de plantes qui peuvent être soumises à ce type de traitement.

Par ailleurs, il nous a paru intéressant de proposer également un plan d'organisation des déterminations à effectuer à partir de la solution résultant de la minéralisation. Certaines déterminations peuvent être réalisées directement, en utilisant des aliquotes de la solution principale, mais dans d'autres cas, il faut un programme de dilutions sur différentes aliquotes. Un tel programme peut être utile pour orienter les travaux de laboratoires qui commencent à effectuer des analyses foliaires car il contribue à réduire la longue période de tâtonnements, pendant laquelle le rendement du laboratoire est généralement assez bas.

### I. — TECHNIQUE DE MINÉRALISATION SIMPLIFIÉE

Le mode opératoire décrit ci-après est applicable aux plantes dont la teneur en SiO<sub>2</sub> sur matière sèche est inférieure à 2 % :

- peser 2 g de poudre végétale séchée préalablement à 70 °C pendant 16 heures, et refroidie pendant 20 mn au dessiccateur par l'oxyde de calcium. Effectuer la pesée en capsule de silice fondue ou de porcelaine, de forme basse et mesurant 4 cm de diamètre ;
- placer la capsule avec son contenu au four, élever progressivement la température jusqu'à atteindre 500-520 °C en deux heures, et la maintenir encore deux heures à cette température ;
- à froid, humecter les cendres avec 4 ml de HCl (1 + 1), ajouté lentement et avec précaution ;
- disposer ensuite les capsules sur plaque chauffante jusqu'à l'apparition des premières vapeurs, maintenir la température à 60-70 °C jusqu'à dessiccation complète ; ceci permet l'insolubilisation de la silice et l'hydrolyse des pyrophosphates qui se sont formés au cours de la calcination de l'échantillon ;
- dissoudre à nouveau les sels solubles du résidu par 2 ml de HCl (1 + 1), laisser en contact au moins 15 mn pour que la dissolution des sels par l'acide soit la plus complète possible ;
- filtrer sur papier filtre « Whatman 40 Ashles », rincer la capsule et le filtre plusieurs fois à l'eau désionisée tiède. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 50 ml. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau désionisée.

#### 1. — Partie expérimentale.

Nous savons que la silice a une grande affinité pour les cations alcalins et alcalino-terreux, et qu'elle peut les retenir partiellement en dépit du nombre de lavages effectués. Il est donc intéressant d'étudier les erreurs qui peuvent apparaître lorsqu'on utilise la technique de minéralisation simplifiée (technique 1) pour la détermination des cations de K, Ca, Mg et Na d'échantillons végétaux ayant des teneurs en silice et des caractéristiques différentes. Nous avons retenu la technique de référence proposée par le C.I.I. en 1968, et publiée par Pinta en 1973, qui implique la destruction de la silice par l'acide fluorhydrique (technique 2).

Nous étudions également la répétabilité des analyses effectuées selon la technique 1, par rapport à celles qui sont réalisées d'après la technique 2, dans les conditions expérimentales que nous proposons.

(1) Laboratoire d'Analyse minérale des Plantes du CIRAD, B P 5035, 34032 Montpellier Cedex (France).

(2) Dpto. de Química Escuela Superior de Agricultura (Universidad Politécnica de Cataluña), Avda. Rovira Roure, 177, 25006 Lleida (España).

(3) Dpto. de Química Analítica Facultad de Química (Universidad de Barcelona), Avda. Diagonal, 647, 08028 Barcelona (España).

### a) Matériel et méthode.

#### — Matériel végétal.

Dans la présente étude on a utilisé plusieurs échantillons végétaux provenant du CIRAD (anciennement GERDAT). Dans certains cas, ces échantillons constituent des séries d'échantillons d'une même espèce végétale et d'origine déterminée. Nous avons essayé de choisir un certain nombre d'échantillons à haute teneur en silice.

#### — Technique analytique.

L'exposé de la méthode expérimentale aborde les deux méthodes de minéralisation, techniques 1 et 2, qui permettent d'obtenir des solutions utilisées pour la détermination des cations. Les déterminations du potassium et du sodium sont effectuées par photométrie d'émission de flamme, et celles du calcium et du magnésium par spectrophotométrie d'absorption atomique, d'après les modes opératoires décrits par Bonvalet [1981].

### b) Résultats et discussion.

Le tableau I donne la répétabilité des résultats obtenus séparément par les techniques 1 et 2, et présente pour chaque cas 6 répétitions de l'analyse d'un même échantillon d'« herbe des prés » dont la teneur en  $\text{SiO}_2$  sur matière sèche est de 8,8 %. L'étude statistique donnée dans ce tableau, montre que la répétabilité de la détermination de K et Na est meilleure avec la technique 1, puisque l'écart-type et le coefficient de variation sont plus faibles ; par contre, on ne constate pas le même effet dans les déterminations de Ca et Mg. Par ailleurs, les valeurs de l'écart-type permettent d'apprécier l'interprétation qu'il faut donner aux différences de résultats que l'on constate ci-après. En effet, bien que ces différences ne dépassent pas la valeur correspondante de l'écart-type, elles ne sont pas significatives dans le cas de valeurs prises séparément.

Les tableaux II à V donnent les résultats des analyses comparant la technique 1 (minéralisation simplifiée) à la technique 2 (minéralisation avec destruction de la silice). Ces tableaux comprennent divers types d'échantillons, qui ont été sélectionnés selon des teneurs en silice différentes. Les échantillons de la même espèce végétale mais d'origine différente ont été groupés en séries A, B et C. Les tableaux donnent les erreurs absolues et relatives révélées par les déterminations, ainsi que leurs valeurs moyennes qui présentent un intérêt particulier pour le groupe d'échantillons de la même série. Dans chaque série, les échantillons sont classés par ordre croissant de teneur en silice, permettant la formation de deux sous-groupes, selon que la teneur en  $\text{SiO}_2$  est inférieure ou supérieure à 2 %.

Le tableau VI, obtenu à partir des données des tableaux II à V, montre les erreurs négatives maximales que nous avons trouvées lors des essais effectués suivant la technique 1 ; les données sont également classées en deux sous-groupes correspondant à des échantillons ou séries d'échantillons, à faible ou à forte teneur en  $\text{SiO}_2$ . On peut constater que les erreurs les plus importantes apparaissent lors du dosage du sodium, et que pour tous les éléments étudiés, les erreurs sont beaucoup plus faibles lorsque la teneur en silice est inférieure à 2 %.

Il convient également de signaler que les erreurs maximales rapportées au tableau VI, correspondent toujours à des échantillons de cocotier (série B, série C, ou cocotier du Pérou), et que les tableaux II à V concernent d'autres échantillons dont la teneur en silice est plus élevée, mais qui présentent tout de même des erreurs moins significatives. Il en découle que la teneur en  $\text{SiO}_2$  n'est pas le seul facteur ayant une incidence sur les erreurs négatives lorsque l'on applique la technique 1. Ainsi, l'herbe des prés, avec 8,8 % de  $\text{SiO}_2$ , ou le palmier de Colombie dont la teneur en silice dépasse 6 %, révèlent des erreurs d'analyse moins importantes que prévu. Lorsque nous avons essayé de trouver une explication à ce fait, apparemment contradictoire, nous avons été surpris de constater que parmi les échantillons les moins affectés par ces erreurs, certains d'entre eux avaient les teneurs les plus élevées en K et Ca, et aussi en Na pour le cas de l'herbe des prés. Par conséquent, les erreurs observées lors de l'analyse de divers échantillons peuvent se trouver en corrélation inverse avec la teneur globale des cations étudiés dans le présent article.

L'étude des valeurs numériques du tableau VI, notamment des erreurs absolues (les erreurs relatives varient en fonction de la teneur en l'élément de l'échantillon concerné) permet de conclure que lorsque la teneur en silice est inférieure à 2 %, les erreurs absolues sont faibles et négligeables. Celles-ci sont du même ordre

de grandeur que l'écart-type révélé dans l'étude de répétabilité du tableau I. L'importance de l'erreur absolue est plus grande lorsque la teneur en silice est élevée, ce qui a une incidence particulière sur la détermination de K et de Na, dont l'erreur absolue est de 0,2 et 0,3 respectivement. Néanmoins, ces erreurs doivent être considérées comme des valeurs limite, car dans les cas de teneurs similaires en silice, suivant la nature de l'échantillon, on peut constater des erreurs plus ou moins importantes, comme nous l'avons souligné précédemment.

## 2. — Application de la technique de minéralisation simplifiée.

L'étude expérimentale exposée nous permet de conclure que la technique 1 décrite au point 1, est toujours applicable à des échantillons de tissu végétal dont la teneur en silice sur matière sèche est inférieure à 2 %, puisque l'on ne commet dans ces cas que des erreurs négligeables. Parmi les plantes donnant des échantillons foliaires de faible teneur en  $\text{SiO}_2$ , on peut mentionner entre autres : le poirier, le pommier, la vigne, le pêcher, l'olivier, les agrumes, le kiwi, la grenadille ou passiflore, le thier, le caféier et l'hévéa. On trouve de très faibles teneurs en silice dans les grains d'un certain nombre de céréales, à savoir : l'orge, l'avoine ou le blé, mais ce n'est pas le cas pour la partie herbacée de ces plantes.

En ce qui concerne des plantes qui présentent une teneur élevée en silice, nous citerons certains échantillons foliaires de cocotier et de palmier, et en général de plantes vivrières : maïs, sorgho, blé, mil, riz. Lorsque ces échantillons sont traités par la technique de minéralisation simplifiée, on peut commettre certaines erreurs dans la détermination des cations alcalins et alcalino-terreux. Cependant, à l'exception du sodium qui est l'élément absorbé en plus grande quantité par la silice, les erreurs de détermination de K, Ca et Mg par la technique 1 peuvent tomber, parfois et pour certaines espèces, dans les limites d'erreur tolérables, puisque normalement l'erreur est inférieure à celle qui est donnée comme limite maximum dans le tableau VI.

## II. — DÉTERMINATIONS POSSIBLES À PARTIR DE LA SOLUTION DE MATÉRIEL MINÉRALISÉ : ORGANISATION DU TRAVAIL

Au terme du processus de minéralisation, nous avons obtenu une solution dans une fiole jaugée de 50 ml (solution A). L'expérience nous a montré qu'il est très utile de suivre un plan général d'organisation du travail en laboratoire, spécialement conçu pour la détermination des divers éléments qui sont susceptibles d'être analysés à partir de la solution A. La figure 1 représente schématiquement le plan général que nous proposons. Ce schéma indique, d'une part, la solution qu'il convient d'utiliser dans chaque cas pour la détermination d'un élément ou d'une série d'éléments, et d'autre part, la méthodologie à suivre. En règle générale, lorsqu'on fait les déterminations d'après les méthodes recommandées, on constate que la concentration indiquée de l'élément analysé est toujours la plus appropriée. Néanmoins, il peut arriver que pour l'analyse de certaines plantes, la concentration d'un élément quelconque dans la solution proposée par le schéma de la figure 1, soit trop élevée et que de ce fait, elle dépasse les concentrations prévues par la méthodologie. Dans ce cas, il suffit de faire une dilution supplémentaire de la solution concernée, pour pouvoir effectuer la détermination de l'élément qui nous intéresse. Il convient de noter le type et l'origine des échantillons qui demandent une dilution supplémentaire, afin de tenir compte de ces cas particuliers par la suite.

### Recommandations pour la préparation et la manipulation des solutions étalons de Ca, Mg, K et Na :

La solution C et la solution D (Fig. 1) peuvent être préparées à l'aide de doseurs ou de diluteurs, si cela est justifié par le nombre élevé d'échantillons à analyser. Dans ce cas, et afin d'éviter les erreurs intervenant au cours de la dilution, il est intéressant d'utiliser des solutions étalons de concentration convenable contenant 2 % (v/v) d'acide chlorhydrique concentré, qui seront diluées de la même manière au 1/20 que les échantillons et avec le même appareil. Nous pouvons ainsi mettre à profit la qualité de répétabilité des volumes délivrés, laquelle est caractéristique des doseurs et des diluteurs. Il est ainsi possible d'éviter des erreurs systémati-

ques pouvant provenir d'un ajustement inexact des volumes à délivrer. Ces erreurs systématiques sont éliminées automatiquement lorsqu'on utilise les mêmes méthodes et appareils de dilution pour les échantillons et les solutions étalons. Par conséquent, les étalons Ca, Mg, K et Na sont préparés à partir d'une concentration 20 fois supérieure à celle que l'on a prévu d'utiliser dans le spectrophotomètre d'Absorption Atomique ou dans le photomètre de flamme. La dilution ultérieure des étalons de Ca et de Mg, devra être effectuée avec la même solution de sels de lanthane que celle utilisée pour les échantillons (voir la préparation de la solution D).

Dans tous les cas, la concentration d'acide chlorhydrique des étalons, devra être la même que celle des solutions d'échantillons.

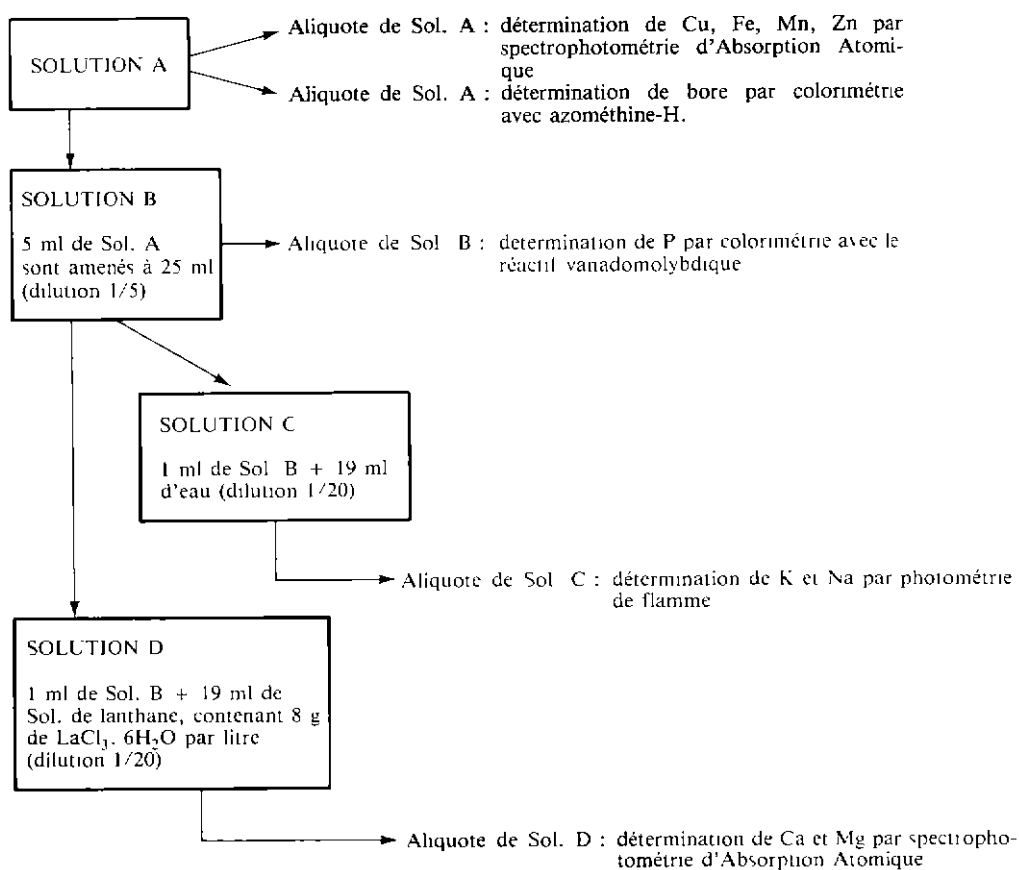


FIG. 1. — Plan général d'organisation du travail pour la détermination de divers éléments à partir de la solution A

