

CN0100520

AND/MS
REPUBLIQUE DU SENEGAL
PRIMATURE

SECRETARIAT D' ETAT
A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

DOSAGE MANUEL DU SOUFRE TOTAL DANS LES PLANTES

Par
A. NDIAYE

Ingénieur de Recherches - Laboratoire d'analyses des Sols

| | |
|------------------------|----------|
| CNRA - BAMBEY - C.S.I. | |
| Date | 11/12/79 |
| Montant | 0907.00 |
| Montant | OND. |
| Montant | SR/Doc. |

Octobre 1979

Centre National de Recherches Agronomiques
de BAMBEY

INSTITUT SENEGALAIS DE RECHERCHES AGRICOLES

(I . S . R . A .)

TABLE DES MATIERES

| | <u>Pages</u> |
|--|--------------|
| SOMMAIRE | 1 |
| 1 - Introduction | 1 |
| 2 - Données bibliographiques..... | 1 |
| 3 - Matériel et méthodes | 2 |
| 4 - Résultats et discussions | 3 |
| 41 - Adaptation du dosage turbidimétrique..... | 3 |
| 42 - Etude de la minéralisation..... | Y |
| 43 - Précision et reproductibilité de la méthode.... | 12 |
| 5 - Conclusion | 15 |
| 6 - Remerciements | 16 |

SOMMAIRE

La présente note est consacrée à la description d'une méthode de dosage du soufre total dans les plantes ; l'échantillon est minéralisé par le traitement nitrate de magnésium-acide perchlorique ; le soufre libéré sous forme de sulfate est déterminé par dosage turbidimétrique au Ba Cl₂ en présence de Tween 20. La méthode est rapide, précise et reproductible.

1 - INTRODUCTION

Le laboratoire d'analyses chimiques du CMRA de Bambey se propose de compter parmi ses activités, la détermination du Soufre dans les plantes ; de nombreuses méthodes, reposant sur les principes les plus variés, sont proposées pour l'étude de cet élément. Cependant, pour des raisons liées au type d'équipement nécessaire à leur mise en œuvre, aucune de ces méthodes n'est directement applicable par notre laboratoire, dès lors notre démarche va consister à élaborer une méthode particulière adaptée à notre type de matériel. A cette fin, nous nous proposons d'étudier le dosage turbidimétrique des sulfates au Ba Cl₂ en présence de Tween 20 après attaque perchlorique à 240°C.

2 . DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

La méthode que nous nous proposons de mettre au point s'inspire partiellement de celle décrite par WOODS et QUIN (1), en ce qui concerne la minéralisation des échantillons ; ces deux auteurs décrivent une méthode de dosage comprenant une minéralisation par attaque perchlorique sur bloc d'aluminium, avec prétraitement au nitrate de magnésium à 100 % ; le dosage turbidimétrique est effectué en présence de Tween 80 qui sert de colloïde stabilisant.

R.W. BLANCHAR, Georges RHEM, Ac CALDWELL (2) décrivent une méthode de minéralisation similaire mais avec prétraitement à l'acide nitrique concentré ; la minéralisation comprend un traitement à l'acide perchlorique à la température de 235°C pendant 2 heures, suivi d'un second traitement à l'acide chlorhydrique pendant 20 mn.

Le Tween 20 qui est un colloïde stabilisant utile au dosage turbidimétrique présente des caractéristiques très voisines de celles du Tween 80 ; il est proposé par Linda SAMSUN et J.B. ROBINSON (3) dans

leur méthode de dosage turbidimétrique ; leurs conclusions, cependant, ne peuvent pas être généralisées à tous les extraits végétaux compte tenu de la spécificité de leur méthode de minéralisation. Dans cette note, il sera alors nécessaire de préciser le comportement du Tween 20 dans nos types d'extraits végétaux.

3 - MATERIEL ET METHODE

31 - Matériel

Colorimètre : uv-vis Jean et Constant
 uv-vis Coleman 55

Balance : une balance de précision au dixième de mg

Verrerie : - tubes de pyrex 25 x 250 mm munis de pantins
 - fioles de 10 ml
 - un jeu de pipettes : 1, 2, 3, 4, 5 ml
 - 2 pipettes de 2 ml à 1 trait et à 2 traits
 - 1 pipette automatique pour l'acide perchlorique

Bloc déminéralisation.

Il est constitué d'un bloc en aluminium de surface utile 336 cm² (24 x 14 cm²), dans lequel 28 trous de diamètre 26 mm et de profondeur 70 mm sont percés.

Caractéristiques de chauffage : 3 à 4°C par mn.

32 - Réactifs

1 - Nitrate de magnésium à 90 % : Peser 225 g de nitrate de magnésium Mg (NO₃)₂ · 6 H₂O et ajouter dans 90 ml d'eau, chauffer légèrement pour assurer la dissolution complète, laisser refroidir, filtrer et amener à 250 ml.

2 - Acide perchlorique 60 % :

3 - Agent de précipitation : chlorure de baryum + Tween 20. Dans une fiole de 100 ml, dissoudre 4 g de chlorure de baryum (BaCl₂ · 2H₂O) dans 50 ml d'eau distillée, ajouter 1 à 1,5 ml de Tween 20 (mesurer dans un tube calibré) ; amener à 100 ml avec de l'eau distillée. Utiliser dans les 24 heures.

4 - Solution-mère de Soufra 3 1000 ppm : Dissoudre dans une fiole de 1 litre 5,447 g de K₂SO₄ RP séché à l'étuve à 80°C pendant 2 heures, ajuster le volume avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, stocker au réfrigérateur.

5 - Solution de travail : solution de soufre à 200 ppm. Diluer dans une fiole de 100 ml, 20 ml de la solution mère.

6 - Nitrate de magnésium (90 %) sulfaté à 340 mg/l de K_2SO_4 :

- préparer une solution de soufre à 17 mg/ml de K_2SO_4

- préparer le nitrate de magnésium 90 % de la manière décrite plus ajouter 5 ml de la solution de soufre avant ajustage.

33 - Méthode

Les substances végétales sont minéralisées dans des tubes jaugés à 40 ml, par le traitement nitrate de magnésium-acide perchlorique à la température de $240^\circ C$; en fin de minéralisation, les volumes sont ajustés à 40 ml ; les solutions sont alors laissées au repos pendant une nuit.

Une prise de 5 ml est introduite dans une fiole de 10 ml pour servir au dosage turbidimétrique en présence de 2 ml de la solution de $BaCl_2$ - Tween 20.

Les lectures turbidimétriques sont effectuées à la longueur d'onde de 420 nm en cuves de 1 cm de trajet optique. La gamme étalon est constituée de solutions de sulfate de concentration variant de 0 à 15 ppm de soufre.

4 - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les essais ont été faits dans le but de mettre au point une méthode de dosage du soufre total dans les plantes, aussi a-t-il été nécessaire :

- d'adapter le dosage turbidimétrique des sulfates au domaine de concentration choisi ;

- d'étudier la minéralisation nitrate de magnésium-acide perchlorique ;

- et de tester la précision et la reproductibilité des mesures.

41 - Adaptation du dosage turbidimétrique au domaine de concentration choisi

Ce point consiste à déterminer les conditions dans lesquelles sera effectué le dosage turbidimétrique,

411 . Principe du dosage turbidimétrique

4111 - Interaction rayonnement - particules en suspension

Rappel : Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par sa fréquence, par l'amplitude de son mouvement vibratoire, par sa vitesse et sa direction de propagation ; lors de ses interactions avec la matière, il peut être considéré :

- comme un mouvement ondulatoire se propageant dans l'espace et ayant les propriétés électromagnétiques du courant alternatif ;

- ou comme une radiation continue de particules énergétiques appelées photons,

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse une solution contenant des particules en suspension, ses propriétés optiques intrinsèques peuvent être modifiées par les différents phénomènes suivants :

- la réfraction : qui entraîne une variation de sa vitesse de propagation ;

- la réflexion qui entraîne une modification de la direction de propagation ;

- la diffraction qui entraîne une variation de l'amplitude et l'absorption de toute son énergie par les particules en suspension.

Cet ensemble de phénomènes se produisant au cours de la traversée de la solution, est appelé "light scattering" ou dispersion de la lumière ; il se produit lorsque les conditions ci-dessous sont réunies dans la suspension :

- les particules présentent un indice de réfraction différent de celui du milieu dans lequel elles se trouvent ;

- les dimensions des particules sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (des particules de dimensions supérieures provoquent la réflexion totale du rayonnement). ;

L'ensemble de ces phénomènes se traduit généralement par une diminution de l'intensité du rayonnement électromagnétique dans toute direction d'observation.

4112 - Principe du dosage turbidimétrique

Le corps à doser est précipité sous forme de suspension assez stable. La solution contenant le précipité est traversée par un faisceau lumineux dont l'intensité initiale est I_0 , on mesure alors l'intensité I du faisceau émergent de la solution dans le sens du faisceau incident. L'absorbance, logarithme décimal du rapport $\frac{I_0}{I}$, est une fonction croissante de la concentration du corps à doser,

4113 - Précision du dosage turbidimétrique

La précision dépend à la fois de la reproductibilité et de la stabilité des solutions préparées ; elle est de l'ordre de 1 %.

Pour obtenir des suspensions reproductibles, il faut que les conditions manipulatoires soient bien maîtrisées, notamment la vitesse d'addition du réactif de précipitation, la vitesse d'agitation, la température et la concentration des substances étrangères (colloïdes) ; ces divers facteurs influent à la fois sur la cinétique de formation et la grosseur des grains.

La stabilité des solutions préparées dépend de la concentration du corps à doser ; on utilise des colloïdes stabilisants tels que la gélatine ou la gomme arabique pour maintenir les particules en suspension et éviter une trop rapide floculation des grains formés ; à l'état floculé, les particules ne participent plus à la dispersion de la lumière et le faisceau lumineux est totalement réfléchi.

412 - Application aux sulfates

Les ions sulfates dissous dans la solution sont précipités sous forme de sulfate de baryum et maintenus en suspension par le Tween 20 à la concentration de 0,2 %. Pour déterminer les conditions opératoires de l'analyse, nous allons étudier la cinétique de formation du sulfate de baryum,

413 - Cinétique de formation du sulfate de baryum

A partir de solutions de sulfate à diverses concentrations (0 à 17 ppm de S), nous avons étudié l'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

Les solutions subissent une minéralisation qui consiste en un premier chauffage en présence de 2 ml de nitrate de magnésium de la température de 150°C à celle de 240°C pendant 20 minutes, suivi d'un deuxième chauffage en présence de 4 ml d'acide perchlorique de la température de 190°C à celle de 240°C pendant 2 heures.

4131 - Résultats obtenus

Une étude préliminaire de l'absorbance en fonction du temps a montré que, pour la gamme de concentration choisie, le domaine de temps à considérer est celui compris entre 01 et 20 mn. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 et illustrés sur la figure 1 sous forme de courbes,

4132 - Discussion : interprétation des courbes

La cinétique de formation dépend de la concentration en soufre dans la solution. Les résultats obtenus nous amenant à diviser le domaine de concentration en trois classes.

1 - Lorsque la concentration est inférieure à 1,5 ppm

La cinétique est lente ; la précipitation des sulfates se poursuit sur un temps assez long, à 20 mn elle n'est pas complète ; l'absorbance augmente continuellement,

2 - Lorsque la concentration est comprise entre 1,5 et 14 ppm

La cinétique est nettement plus rapide, la précipitation est totale au bout de 6-12 mn; maintenues en suspension, les particules commencent progressivement à grossir sous l'effet du phénomène de croissance des grains ; mais la vitesse de croissance étant faible, les dimensions des particules n'évoluent pratiquement pas et l'absorbance reste stable pendant un temps assez long, 10 à 15 mn.

3 - Lorsque la concentration est supérieure à 14 ppm

La cinétique est rapide, la précipitation est totale au bout de 5-6 mn, 5-6 mn. Cette fois-ci, le phénomène de croissance des grains intervient notablement et les particules prennent rapidement de grosses dimensions, ainsi l'absorbance stable pendant un temps très court (3 à 4 mn) chute progressivement.

Tableau 1 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps pour diverses concentrations de soufre en milieu nitrate de magnésium 4,5 % et acide perchlorique pH = 0,6.

| Temps | | 65 mn | 8 mn | 1 1 mn | 15 mn | 20 mn |
|----------|-----|-------|------|--------|-------|-------|
| Solution | | | | | | |
| 1 | ppm | 1 | 4,4 | 5 | 6 | 7 |
| 1,5 | ppm | 3 | 6,5 | 8 | 9 | 9,5 |
| 1,8 | ppm | 4 | 8 | 10 | 10,5 | 10,5 |
| 2 | ppm | 6 | 10 | 14 | 15 | 15 |
| 4 | ppm | 18,5 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 8 | ppm | 39,5 | 40,5 | 41 | 41 | 41 |
| 9 | ppm | 41,5 | 45,5 | 46 | 46 | 46 |
| 12 | ppm | 52,5 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| 14 | ppm | 62,5 | 67,5 | 67 | 66,5 | 66 |
| 16 | ppm | 80 | 83 | 83 | 81 | 77,5 |
| 17 | ppm | 83,5 | 87,5 | 86 | 85 | 82,5 |

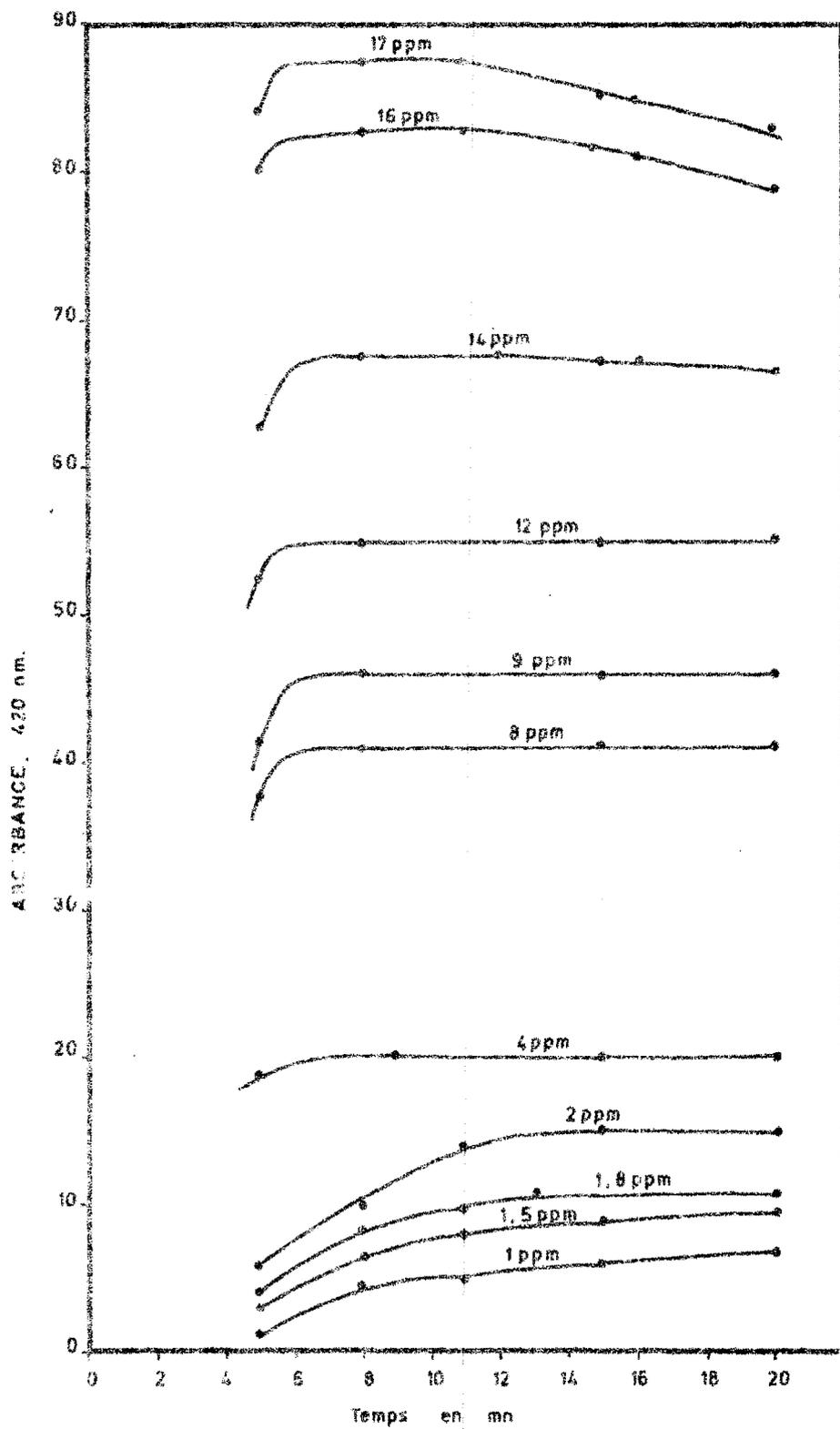


FIG. 1

**EVOLUTION DE L'ABSORBANCE EN FONCTION
DU TEMPS ET DE LA CONCENTRATION EN
SOUFRE**

414 - Détermination des concentrations opératoires du dosage

L'étude de la cinétique de formation du sulfate de baryum a montré qu'il existe trois domaines de concentration caractérisés par l'évolution particulière de la précipitation du sulfate de baryum. Parmi ces domaines, l'absorbance ne présente un palier de stabilité que lorsque la concentration en soufre est supérieure à 1,5 ppm (domaines 2 et 3).

Compte tenu du fait que la mesure doit être faite après la précipitation totale des sulfates et dans un domaine où l'absorbance reste stable, le dosage est alors possible dans deux cas :

1er cas : Lorsque la concentration en soufre est comprise entre 4 et 17 ppm, après un temps de précipitation de 7 à 10 mn ;

2ème cas : Lorsque la concentration en soufre est comprise entre 1,5 et 14 ppm, après un temps de précipitation de 14 à 20 mn.

Par commodité, nous adopterons le 2e cas après un temps de précipitation de 15 mn.

Conclusion :

Le dosage du soufre dans les plantes, sera réalisé dans ces conditions :

- gamme de concentration : 1,5 à 14 ppm
- temps de précipitation : 15 minutes.

415 - Etablissement de la courbe d'étalonnage

La gamme étalon est constituée de solutions S_0, S_1, S_2, S_3, S_4 et S_5 à concentration respectivement égale à 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 ppm de S ; afin de travailler dans la gamme de concentration 1,5 - 14 ppm conformément aux conclusions précédentes, nous avons introduit dans le nitrate de magnésium du sulfate de potassium (K_2SO_4) à la concentration de 340 mg/l.

La gamme ainsi constituée est minéralisée (chap. 4-1-3) et passée au dosage turbidimétrique.

4151 - Résultats obtenus

La courbe d'étalonnage est illustrée sur les figures 2 et 3 :

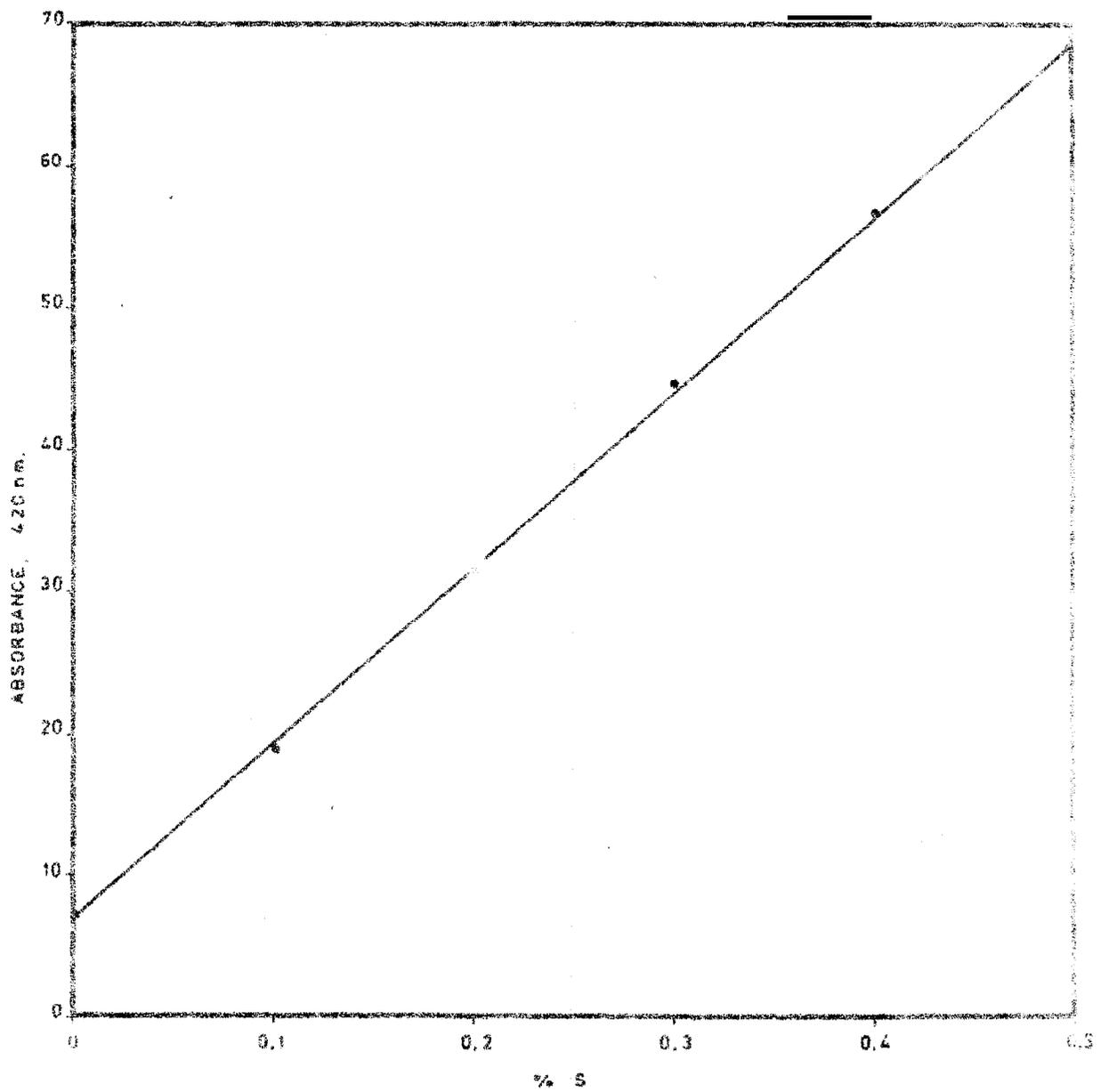


FIG. 2

COURBE D'ETALONNAGE DU SOUFRE DANS LES PLANTES.

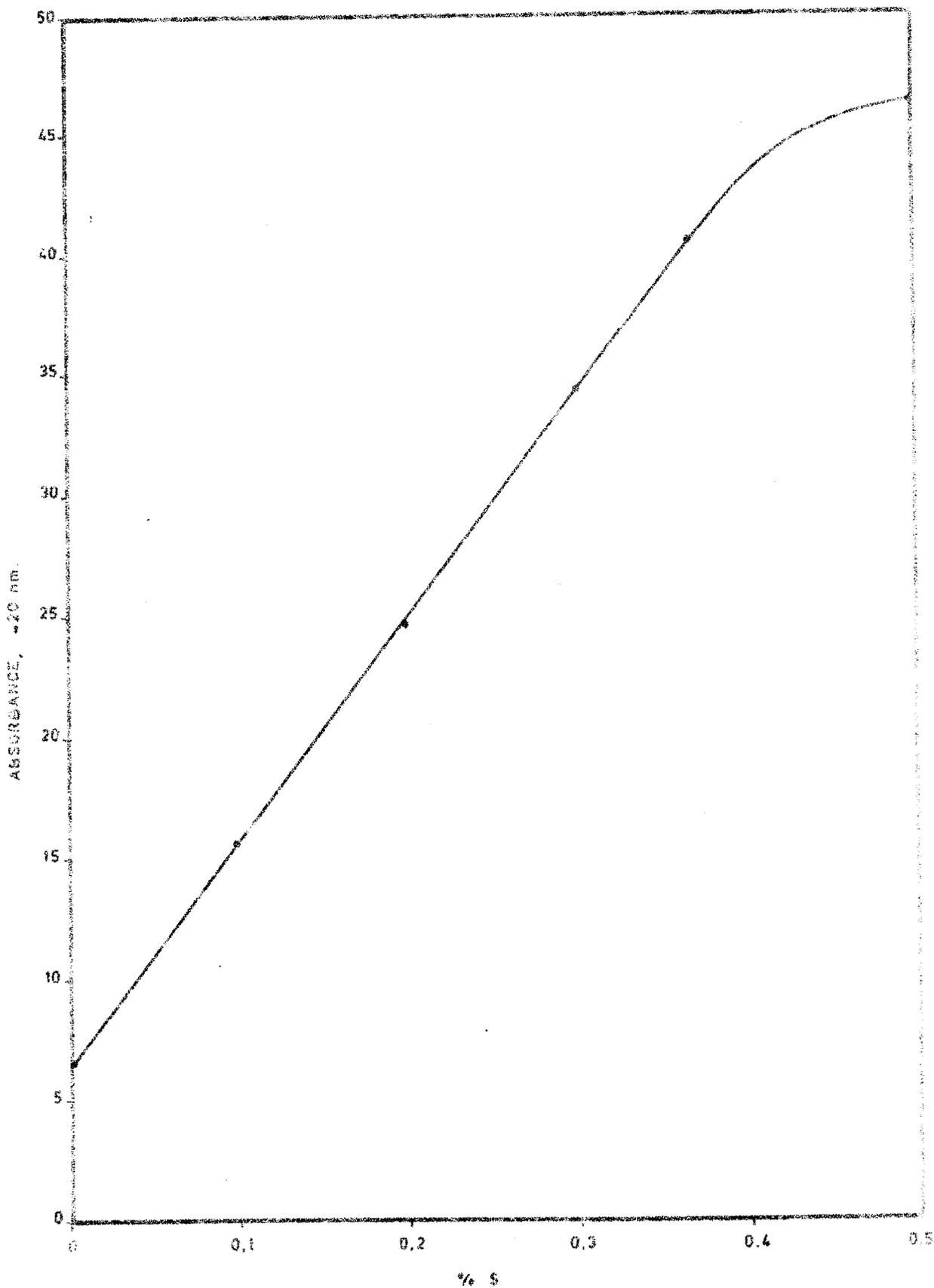


FIG. 3

COURBE D'ETALONNAGE DU SOUFRE DANS LES PLANTES

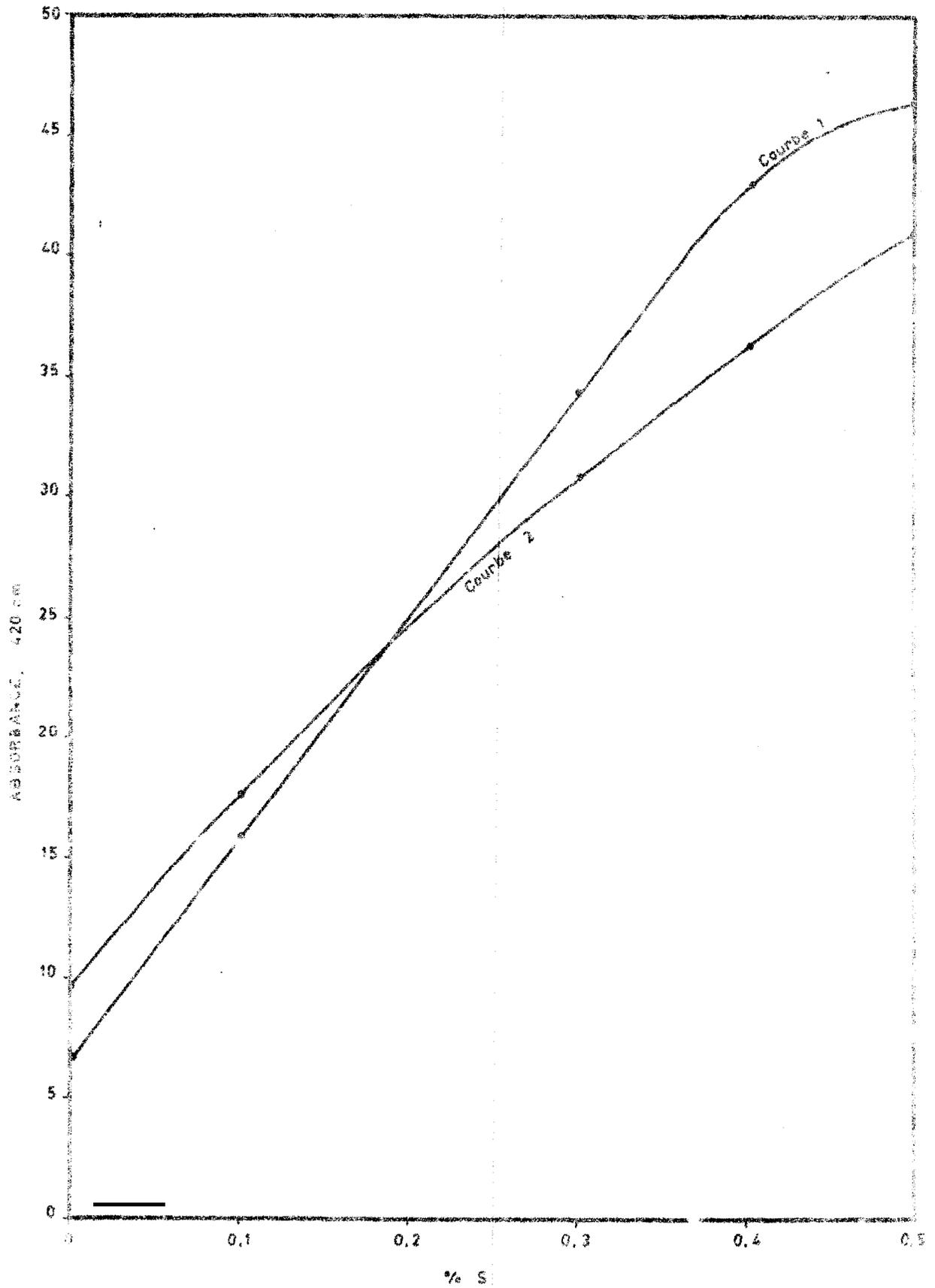


FIG. 6

INFLUENCE DU NITRATE DE MAGNESIUM SUR LES COURBES D'ETALONNAGE

COLORIMETRE UV - VIS "COLEMAN"

• mesures faites avec le colorimètre uv-vis Jean et Constant
La courbe est une droite ; l'absorbance varie linéairement avec la concentration en soufre ;

• mesures faites avec le colorimètre uv-vis Coleman.
La variation n'est pas linéaire et dépend très sensiblement du nitrate de magnésium (figure 4).

Ces deux résultats ne sont pas contradictoires : en turbidimétric, l'absorbance varie avec la concentration du corps à doser et dépend des caractéristiques de l'appareil de mesure (distance cuve de mesure • cellule photoélectrique, largeur de la bande passante , . . etc).

4152 • Reproductibilité de la courbe d'étalonnage

La préparation du nitrate de magnésium influe sur l'allure de la courbe d'étalonnage ; malgré les précautions prises lors de l'introduction du sulfate de potasse dans la fiole de préparation (pipetage au lieu de pesée), la reproductibilité de la solution n'est pas toujours obtenue, aussi est-il absolument nécessaire de traiter les solutions étalons et les échantillons par la même solution de nitrate de magnésium (voir fig. 4).

42 • Etude de la minéralisation

La minéralisation que nous avons adoptée, procède d'une pré-attaque au nitrate de magnésium à 90 %, suivie de l'attaque par l'acide perchlorique à la température de 240°C ; le soufre organique est libéré sous forme de sulfate libre,

L'objet de ce point est de déterminer les conditions dans lesquelles cette minéralisation permet un recouvrement total du soufre organique.

Lors de la minéralisation d'échantillons, les erreurs d'appréciation peuvent provenir de deux sources :

- volatilisation du soufre organique
- oxydation incomplète du soufre organique.

L'adaptation de pantins ou d'entonnoirs sur les tubes de minéralisation diminue très nettement le flux de vapeurs s'échappant du réacteur et donc, les risques de pertes en soufre volatil. L'oxydation incomplète dépend de la température d'attaque et du temps pendant lequel cette attaque est menée ; les propriétés oxydantes de l'acide perchlorique

Pour déterminer le temps d'oxydation de notre méthode de minéralisation, nous nous proposons d'étudier la méthionine, qui constitue avec la Thio-urée des étalons pratiques pour mesurer l'efficacité d'une méthode de minéralisation. La méthionine et la Thio-urée sont des substances respectivement difficile et très facile à minéraliser. Deux échantillons de teneur en soufre connue sont étudiés parallèlement à titre de témoins.

421 - Mise en oeuvre

Une série d'échantillons comprenant 5 prises d'essai de 5 mg de méthionine, 3 prises d'essai de 5 mg de Thio-urée, 4 prises d'essai de 200 mg de palmier C.I.I. et 4 prises d'essai de 200 mg de pommier C.I.I. est constituée. La série est répétée 3 fois.

- Préattaque au nitrate de magnésium

Après pesée des prises d'essai, 2 ml de nitrate de magnésium à 90 % sont introduits dans les tubes à essai, l'ensemble est porté au bloc à la température de 240°C et retiré 30 mn après.

- Attaque perchlorique

Après refroidissement, on introduit dans les tubes 4 ml d'acide perchlorique (60 %) ; les échantillons sont ensuite placés dans le bloc chauffé à la température de 190°C ; on règle ensuite la température à 240°C. Les tubes sont retirés au bout de 30 mn ; 45 mn ; 1 h15 mn ; 1h45 mn et 2h15 mn,

Remarque : Nous avons jugé prudent de commencer le chauffage des solutions d'acide perchlorique à partir de la température d'ébullition (190°C) pour faire monter progressivement la température à 240°C ; ceci afin d'éviter les risques de projections d'acide dues à de brusques variations de température.

422 - Résultats n u s

Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

423 - Discussion

Dans la mise au point de notre méthode de minéralisation, deux objectifs sont visés :

Tableau 2 : Etude de la minéralisation : recouvrement du soufre de diverses substances organiques en fonction du temps.

1 - Méthionine : % S = 21,5

| Temps d'attaque | Résultats | Taux de recouvrement |
|-----------------|-----------|----------------------|
| 30 minutes | 16,2 ‰ | 41 ‰ |
| 45 minutes | 16,2 ‰ | 75 ‰ |
| 1h15 minutes | 18 ‰ | 84 ‰ |
| 1h45 minutes | 20,5 ‰ | 95 ‰ |
| 2h45 minutes | 21,42 ‰ | 99,6 ‰ |

2 - Thio-urée : masse introduite : 105 µg

| Temps d'attaque | Masse déterminée | Taux de recouvrement |
|-----------------|------------------|----------------------|
| 30 minutes | 80 µg | 76 ‰ |
| 1 heure | 90 µg | 86 ‰ |
| 2h15 minutes | 103 µg | 98,6 ‰ |

3 - Echantillons témoins : Palmier % S = 0,214 ± 0,031

Pommier % S = 0,342 ± 0,050

| Temps d'attaque | Palmier | Taux de recouvrement | Pommier | Taux de recouvrement |
|-----------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 45 minutes | 0,200 | 100 ‰ | 0,345 | 100 ‰ |
| 1h15 minutes | 0,210 | 100 ‰ | 0,350 | 100 ‰ |
| 1h45 minutes | 0,205 | 100 ‰ | 0,350 | 100 ‰ |
| 2h15 minutes | 0,225 | 100 ‰ | 0,370 | 100 ‰ |

431 - Précision

Le C.I.I. fournit aux laboratoires d'analyses chimiques des Produits étalons dont la composition chimique est connue, dans le but de tester la validité de notre méthode, nous nous proposons de faire une étude comparative sur quelques uns de ces échantillons.

a/ - Mise en oeuvre

10 produits étalons ont été analysés suivant notre méthode en 3 séries différentes.

b/ - Résultats obtenus

| Plantes | % S valeur CII | Série 1 | Série 2 | Série 3 |
|-----------------|----------------|---------|---------|---------|
| Cotonnier | 0,632 + 0,087 | 0,631 | 0,630 | 0,620 |
| Eucalyptus | 0,117 + 0,021 | 0,103 | 0,107 | 0,115 |
| Palmier | 0,214 + 0,031 | 0,200 | 0,210 | 0,225 |
| Pommier | 0,342 + 0,050 | 0,340 | 0,362 | 0,350 |
| Pécher | 0,253 ± 0,040 | 0,270 | 0,288 | 0,245 |
| Olivier | 0,157 + 0,023 | 0,150 | 0,153 | 0,160 |
| Oranger | 0,270 ± 0,043 | 0,280 | 0,275 | 0,280 |
| Codia-di-scolor | 0,164 + 0,021 | 0,165 | 0,157 | 0,167 |
| Hévéa | 0,292 ± 0,046 | 0,305 | 0,320 | 0,290 |
| Artichaut | 0,572 + 0,084 | 0,555 | 0,557 | 0,550 |

c/ - Discussion

Les valeurs du CII sont données avec une fourchette d'erreur dans laquelle tout résultat correct doit être contenu. Tous nos résultats sont en accord avec ceux du CII.

432 - Reproductibilité

Une méthode est dite mise au point lorsque l'exactitude et la reproductibilité des mesures sont assurées.

a/ - Reproductibilité intra-série

• arriver à obtenir un taux de minéralisation suffisant de la méthionine, substance très difficile à minéraliser ;

• arriver à obtenir un taux de recouvrement correct du soufre de la Thio-urée, substance très facile à minéraliser.

Ces deux études nous permettent de tester la méthode ^{de} minéralisation face à des substances très difficiles et très faciles à minéraliser. Les résultats sont alors généralisés à toutes les substances végétales. /obtenus

Une minéralisation est considérée comme convenable lorsqu'elle assure un taux de recouvrement au moins égal à 95 %.

Ce taux minimum est atteint pour la méthionine, très difficile à minéraliser, après un temps d'attaque égal à 1 h45 mn.

Après 2h15 mn d'attaque, nous obtenons pour la méthionine un taux de recouvrement moyen de 98 % (compte tenu de la forte incertitude introduite par la masse pesée : 2 %) et de 97 % pour la Thio-urée. Ces résultats sont satisfaisants et en accord avec ceux obtenus par BLANCHARD, RHEM et CALDWELL(2). Compte tenu de ces résultats, le temps d'attaque sera pris égal à 2h15 mn.

Etude des témoins

Les échantillons témoins traités durant 2h15 mn présentent un pourcentage de soufre conforme à celui donné par le C.I.I. (Comité Inter-Institut).

On remarquera la facilité avec laquelle ces deux échantillons sont minéralisés : après 45 mn d'attaque, le taux de recouvrement est déjà égal à 100 %.

Ces résultats confirment bien l'exactitude de la détermination du temps d'attaque.

43 • Précision et reproductibilité des mesures

Après avoir défini les conditions opératoires du dosage turbidimétrique et mis au point la minéralisation des plantes, nous allons tester la précision et la reproductibilité des mesures.

431 - Précision

Le C.I.I. fournit aux laboratoires d'analyses chimiques des produits étalons dont la composition chimique est connue, dans le but de tester la validité de notre méthode, nous nous proposons de faire une étude comparative sur quelques uns de ces échantillons.

a/ - Mise en oeuvre

10 produits étalons ont été analysés suivant notre méthode en 3 séries différentes.

b/ - Résultats obtenus

| Plantes | % S valeur CII | Série 1 | Série 2 | Série 3 |
|----------------|----------------|---------|---------|---------|
| Cotonnier | 0,632 + 0,087 | 0,631 | 0,630 | 0,620 |
| Eucalyptus | 0,117 + 0,021 | 0,103 | 0,107 | 0,115 |
| Palmier | 0,214 + 0,031 | 0,200 | 0,210 | 0,225 |
| Pommier | 0,342 + 0,050 | 0,340 | 0,362 | 0,350 |
| Pêcher | 0,253 + 0,040 | 0,270 | 0,288 | 0,245 |
| Olivier | 0,157 + 0,023 | 0,150 | 0,153 | 0,160 |
| Oranger | 0,210 ± 0,043 | 0,280 | 0,275 | 0,280 |
| Codia-discolor | 0,164 + 0,021 | 0,165 | 0,157 | 0,167 |
| Hévéa | - | - | - | - |
| Artichaut | 0,292 ± 0,046 | 0,305 | 0,320 | 0,290 |
| | 0,572 ± 0,084 | 0,555 | 0,557 | 0,550 |

c/ - Discussion

Les valeurs du CII sont données avec une fourchette d'erreur dans laquelle tout résultat correct doit être contenu. Tous nos résultats sont en accord avec ceux du CII.

432 - Reproductibilité

Une méthode est dite mise au point lorsque l'exactitude et la reproductibilité des mesures sont assurées.

a/ - Reproductibilité intra-série

5 échantillons de poudre végétale dont deux du CII sont étudiés chaque échantillon est répété 4 fois.

| Echantillons | Pêcher C.I.I. | Olivier C.I.I. | A 3666 | A 5159 | A 5181 |
|--------------|------------------|-------------------|--------|--------|--------|
| % S | 0,246 | 0,145 | 0,120 | 0,165 | 0,003 |
| Ecart-type | 0,0033 | 0,0046 | 0,0051 | 0,0058 | 0,0050 |
| cv % exp. | 1,34 | 3,2 | 4,3 | 3,5 | 7,9 |
| CV du C.I.I. | 15,7 | 14,6 | " | " | " |

b/ Reproductibilité inter-série

3 échantillons de poudre végétale sont étudiés sur 6 séries d'analyses différentes, les Étalons de soufre, le nitrate de magnésium et le chlorure de baryum sont préparés à chaque série.

| Echantillons | Pêcher C.I.I. | Olivier C.I.I. | A 3666 |
|---------------|---------------|----------------|--------|
| % S | 0,263 | 0,153 | 0,122 |
| Ecart-type | 0,0123 | 0,0094 | 0,0117 |
| % C.V. exp. | 4,7 | 6,14 | 9,6 |
| % C.V. C.I.I. | 15,7 | 14,6 | |

C.I.I. : Comité Inter-Institut : organisme spécialisé dans les analyses chimiques.

c/ Discussion des résultats

La reproductibilité intra-série intègre l'erreur inévitable due aux manipulations : (pesée, pipetage et lecture colorimétrique) ; cette erreur chiffrée par le coefficient de variation est relativement faible aux concentrations moyennes en soufre (0,12 à 0,5 %) mais devient forte aux faibles concentrations (7,9 % à 0,063 % de S).

La reproductibilité inter-série en plus des erreurs de manipulation précitées, intègre les erreurs dues à la non-reproductibilité des solutions préparées et aux variations de conditions physiques telles que la température : ces erreurs sont en conséquence beaucoup plus fortes que les précédentes, d'où les coefficients de variation plus élevés.

Sur les résultats obtenus, les coefficients de variation de la méthode étudiée sont plus faibles que ceux du C.I.I. L'intervalle de variation de la valeur déterminée par la méthode étudiée reste contenue dans celle proposée par le C.I.I. y autrement dit notre méthode semble se présenter

comme une amélioration de la méthode proposée par le C.I.I. En conclusion comparativement aux résultats proposés par le CII, la méthode étudiée présente une bonne reproductibilité des mesures.

5 . CONCLUSION

Le dosage du soufre organique est réalisable dans notre laboratoire d'analyses chimiques ; la méthode proposée est rapide, pratique et aussi précise que les méthodes existantes.

Le mode opératoire recommandé se présente ainsi :

A . Minéralisation des plantes (% S de 0 à 0,5 %)

1 - Peser 200 mg de poudre végétale finement broyée et séchée à l'étuve à 80°C pendant deux heures, introduire dans les tubes jaugés à 40 ml, munis de leurs pantins,

2 - Ajouter 2 ml de solution de nitrate de magnésium sulfate.

3 - Porter au bloc d'aluminium à la température de 240°C et maintenir pendant 30 minutes.

4 - Retirer les tubes et laisser refroidir le bloc jusqu'à 190°C.

5 - Après refroidissement (10 à 13 mn), ajouter 4 ml d'acide perchlorique 60 %.

6 - Porter au bloc à 190°C et régler aussitôt à 240°C, maintenir pendant 2h15 mn, retirer les tubes et laisser refroidir,

7 - Amener à 40 ml avec de l'eau distillée, homogénéiser et laisser reposer une nuit pour que les résidus insolubles se déposent.

B - Minéralisation pour étalons

A partir de la solution de soufre à 200 ppm :

1 - Pipeter 1, 2, 3, 4, 5 ml et introduire dans les tubes S1, S2, S3, S4, S5.

2 - Ajouter 2 ml de nitrate de magnésium sulfate, amener à 7 ml en prenant comme référence l'étalon S₅. (Préparer un blanc : S0).

3 - Porter au bloc à 150°C et régler aussitôt à 240°C.

4 - Retirer au bout de 22 mn, laisser refroidir et ajouter 4 ml d'acide perchlorique à 60 %.

5 - Continuer comme au (6) ci-dessus.

C . Dosage turbidimétrique

1 - Pipeter 5 ml de la solution minéralisée et introduire dans une fiole de 10 ml : (faire une série de 28 prises).

2 - Mettre en route le spectrophotomètre et procéder au réglage.

3 - Le dosage turbidimétrique sera conduit ainsi :

- Disposer d'un chronomètre

- au temps $t = 0$ ajouter 2 ml de chlorure de baryum, ajuster avec de l'eau distillée, retourner 5 fois pour homogénéiser, laisser reposer ;

- au temps $t = 14$ mn, procéder aux opérations de rinçage

- au temps $t = 15$ mn, faire la lecture au cuve de 1 cm à la longueur d'onde de 420 mn.

NB : Lorsque l'échantillon étudié présente un pourcentage en soufre supérieur à 0,5 %, faire une prise d'essai mo de telle manière que la quantité de soufre précipité soit inférieure à 125 micro-grammes.

Le pourcentage est alors donné par :

$$\% S = \frac{\text{Valeur lue en micro-gramme de S}}{\text{m o e n m g}} \times 8$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - B.F. QUIN and PH WOODS, 1976.
Commun in soil science and plant analysis 7 (4) 415-426
- 2 - R.W. BLANCHARD, Georges RHEM and R.C. CALDWELL, 1965.
Soil Science Society proceedings, page 72.
- 3 - PINDA L. SAMSON and J.B.D. ROBINSON, 1974.
Commun in soil science and plant analysis 5 (5) 365-333.
- 4 - CHARLOT Gaston, 1949,
Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.
- 5 - M. DONBROW, 1967,
Instrumental Methods in Analytical Chemistry.
Vol. II Pittman, pages 24-25 - pages 230-235.

REMERCIEMENTS

Ils vont au personnel du laboratoire du C .N .R , A. de Bambey qui a aidé à la réalisation de ce travail et surtout au Chef du laboratoire, M. Oliver dont les suggestions et critiques m'ont été très utiles./-