

# DOSAGE DU SOUFRE SUR MATÉRIEL VÉGÉTAL PAR LA MÉTHODE COMPLEXOMÉTRIQUE

par C. ÉGOU M É N I D È S

*Institut Français de Recherches Fruitières Outre-Mer.*

Les dosages complexométriques connaissent actuellement une grande vogue, justifiée, semble-t-il, par la qualité des résultats obtenus, par la simplicité de leur mise en œuvre et par leur rapidité d'exécution. Ils sont maintenant d'application courante pour les dosages de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ , mais les utilisateurs semblent réticents devant la possibilité qu'offre la méthode complexométrique de déterminer indirectement le soufre par dosage d'un excès de  $\text{Ba}^{++}$  ayant servi à la précipitation de l'anion  $\text{SO}_4^{--}$  (1).

Cependant des travaux ont été effectués dans ce sens par Bruno-Riva qui a estimé la méthode suffisante pour les besoins courants de l'analyse de routine.

Au laboratoire de Physiologie végétale de l'I. F. A. C. sans avoir eu connaissance préalable de travaux concernant le dosage du soufre par la méthode complexométrique nous avons effectué des dosages de soufre sur matériel végétal en employant la méthode suivante.

## Principe.

Après minéralisation nitro-perchlorique, amener à sec, reprendre par HCl et amener à un volume choisi.

a) Sur une partie aliquote : dosage à  $pH$  9,5-10 (milieu ammoniacal) de tous les cations complexables dans ces conditions par l'E. D. T. A.

b) Sur une prise aliquote de même valeur : précipitation en milieu HCl de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  par un excès connu de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . On dose alors la somme des cations complexables et du  $\text{Ba}^{++}$  non intervenu dans la réaction de précipitation.

La différence représente le  $\text{Ba}^{++}$  combiné à l'anion  $\text{SO}_4^{--}$  sous forme insoluble de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

## Mode opératoire.

Après minéralisation nitro-perchlorique de 1 g de matière végétale, reprendre par 5 ml HCl au 1/10<sup>0</sup> et amener à un volume de 50 ml.

— Prendre deux béchers de 250 ml et verser dans chacun une prise de 5 ml effectuée à la pipette de précision (correspondant à 100 mg de matière sèche).

(1) BRUNO-RIVA : *Annales di chimica*, Mars 1957. Determinazione volumetrica indiretta dell'ione solforico con acido etilendiammin-tetra cético.

A) Sur l'une des deux prises :

Dosage des cations complexables par l'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$  0,01 M (3,721 g par litre).

1° Compléter le volume du bécher à 200 ml environ avec de l'eau déminéralisée.

2° Ajouter 40 mg environ de réactif colorant constitué par un mélange de 100 mg d'acide xylynyl-phtaléine-bis imino-diacétique et 75 mg de vert de naphthol B, dilués dans 20 g de  $\text{ClNH}_4$ . Au terme du dosage, la coloration évolue du violet au vert.

3° Ajouter à ce moment 1 ou 2 ml d'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$ . Ceci a pour but d'empêcher la précipitation plus ou moins quantitative des métaux lourds et de permettre leur complexation totale. Si l'on envisage la valeur des  $pK$  des différents complexes formés avec l'E. D. T. A. ( $\text{Fe}^{++}$  14,  $\text{Fe}^{3+}$  25,  $\text{Ti}^{4+}$  17,  $\text{Mn}^{++}$  13,5,  $\text{Ca}^{++}$  10,6,  $\text{Mg}^{++}$  8,7,  $\text{Ba}^{++}$  7,8), on s'aperçoit que les complexes E. D. T. A.-métaux lourds sont plus stables que les complexes E. D. T. A.-alcalino-terreux. L'adjonction immédiate d'ammoniaque aurait pour effet de précipiter plus ou moins les métaux lourds. Le produit de solubilité de ces métaux n'étant pas négligeable à  $pH$  10, ils auront tendance à déplacer le complexe E. D. T. A.-alcalino-terreux ; par exemple :



Il y aura restitution de la teinte violette, le virage sera flou et le dosage long.

4° Amener à  $pH$  10 avec  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

5° Verser l'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$  à la burette de précision jusqu'à disparition totale de la teinte violette (obtention d'une teinte verte qui demeure constante malgré l'adjonction de nouvelles quantités d'E. D. T. A.).

— Soit  $n$  le nombre de millilitres d'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$  nécessité par ce dosage.

B) Dans l'autre bécher contenant une prise d'essai équivalente, ajouter un excès très précisément mesuré d'une solution de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  0,01 M. La précipitation de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  est immédiate.

— Ajouter à ce moment 1 ou 2 ml d'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$ .

— Amener à  $pH$  10 par  $\text{HN}_4\text{OH}$ .

— Ajouter environ 150 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  déminéralisée.

— Doser par l'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$  jusqu'à disparition de la teinte violette

\*

Soit 5 le nombre de millilitres de solution de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$   $\frac{\text{M}}{100}$  en excès ajouté à la prise d'essai, et soit  $n + 2$  le nombre de millilitres d'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$  nécessaire à la disparition de la teinte violette.

#### Calcul de la teneur en soufre.

— Si l'on n'avait aucune trace de  $\text{SO}_4^{--}$  dans la solution le dosage B nécessiterait  $n + 5$  ml d'E. D. T. A.  $\text{Na}_2$ .

— Cependant il en a fallu  $n + 2$  ml donc

$(n + 5) - (n + 2) = 3$  représente le nombre de millilitres de solution de  $\text{Ba}^{++}$  0,01 M requis pour la précipitation du radical  $\text{SO}_4^{--}$ .

— Dans  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , il y a un  $\text{Ba}^{++}$  pour un  $\text{SO}_4^{--}$   
 $\text{Ba}^{++}$  0,01 M  $\simeq$  S 0,01 M, soit ici

$$\frac{32}{100} \times 3 = 960 \text{ } \gamma \text{ de soufre.}$$

Comme nous sommes partis de 100 mg de matière sèche, le taux de soufre sera de 0,96 %.

#### Expérimentation.

La méthode que nous indiquons, ayant donné satisfaction de 2 à 5 % près pour le dosage de solutions connues de  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , a été confrontée avec les méthodes classiques

lors d'une enquête inter-instituts portant sur l'analyse de S dans les feuilles de différentes plantes tropicales.

M<sup>lle</sup> BELEY, chef du Laboratoire de Chimie végétale de l'I. R. A. T., dose le soufre par gravimétrie de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  (après minéralisation nitro-perchlorique) ; elle nous a autorisé à utiliser ses résultats comme comparaison ; les chiffres ci-dessous correspondent chacun à la moyenne de 10 dosages.

	S % de matière sèche			
	Bananier	Hévéa	Cotonnier	Palmier
M <sup>lle</sup> BELEY . . .	0,216	0,43	0,203	0,158
I. F. A. C. . . . .	0,200	0,40	0,217	0,167

M<sup>lle</sup> BELEY a effectué ses dosages sur 1 g de matière sèche ; nous avons travaillé sur des parties aliquotes équivalant à 100 mg de matière sèche.

#### Conclusion.

La méthode suggérée n'a pas la prétention d'être supérieure aux autres méthodes ; elle présente cependant l'avantage de déterminer la teneur en soufre en un laps de temps très bref, sur une petite quantité de matière, avec une assez bonne approximation. On pourra si nécessaire confirmer ensuite le résultat obtenu en utilisant la méthode de son choix, qu'il sera plus facile de mettre en œuvre en connaissant déjà avec une certaine précision la quantité de matière végétale à minéraliser.