

PUBLICATIONS DE L'INSTITUT NATIONAL
POUR L'ÉTUDE AGRONOMIQUE DU CONGO BELGE
(I. N. É. A. C.)

MÉTHODES D'ANALYSES MINÉRALES

PAR

A. GILS

Docteur en Sciences chimiques

et

N. MOUMM

Licencié en Sciences agronomiques
Chimiste à l'I.N.E.A.C.

SÉRIE TECHNIQUE N° 54
1958

Prix : 20 F

Institut National pour l'Étude Agronomique du Congo Belge
I. N. É. A. C.

(A. R. du 22-12-33 et du 21-12-39).

L'INÉAC, créé pour promouvoir le développement scientifique de l'agriculture au Congo belge, exerce les attributions suivantes :

1. Administration de Stations de recherches dont la gestion lui est confiée par le Ministère du Congo belge et du Ruanda-Urundi.
2. Organisation de missions d'études agronomiques et formation d'experts et de spécialistes.
3. Études, recherches, expérimentation et, en général, tous travaux quelconques se rapportant à son objet.

Administration :

A. COMMISSION.

Président :

S. A. R. le prince ALBERT de Belgique.

Vice-Président :

M. JURION, F., Directeur général de l'I.N.É.A.C.

Secrétaire :

M. LEBRUN, J., Secrétaire général de l'I.N.É.A.C.

Membres :

- MM. BOUILLENNE, R.,** Membre de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique;
- BRIEN, P.,** Membre de l'Académie Royale des Sciences Coloniales;
- DEBAUCHE, H.,** Professeur à l'Université Catholique de Louvain;
- DE BRUYNE, E.,** Président du Conseil Académique de l'Institut Universitaire des Territoires d'Outre-Mer, à Anvers;
- DE WILDE, L.,** Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gand;
- DONIS, C.,** Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gembloux;
- GEURDEN, L.,** Professeur à l'École de Médecine Vétérinaire de l'État, à Gand;
- GILLIEAUX, P.,** Membre du Comité Cotonnier Congolais;
- GUILLAUME, A.,** Président du Comité Spécial du Katanga;
- HELBIG DE BALZAC, L.,** Président du Comité National du Kivu;
- HENRARD, J.,** Directeur de l'Agriculture, Forêts, Élevage et Colonisation, au Ministère du Congo belge et du Ruanda-Urundi;
- HOMÈS, M.,** Professeur à l'Université Libre de Bruxelles;
- JANSSENS, P.,** Directeur de l'Institut de Médecine Tropicale «Prince Léopold», à Anvers.
- MAQUET, M.,** Vice-Président du Comité de Direction de l'Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge;
- OPSOMER, J.,** Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;
- PEETERS, G.,** Professeur à l'Université de Gand;
- PONCELET, L.,** Météorologiste, Chef du Service de Climatologie à l'Institut Royal Météorologique, à Uccle;
- ROBYNS, W.,** Membre de l'Académie Royale Flamande des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique;
- SCHOENAERS, F.,** Professeur à l'École de Médecine Vétérinaire de l'État, à Cureghem;

**PUBLICATIONS DE L'INSTITUT NATIONAL
POUR L'ÉTUDE AGRONOMIQUE DU CONGO BELGE
(I. N. É. A. C.)**

MÉTHODES D'ANALYSES MINÉRALES

PAR

A. GILS

Docteur en Sciences chimiques

et

N. MOUMM

Licencié en Sciences agronomiques
Chimiste à l'I.N.É.A.C.

SÉRIE TECHNIQUE N° 54

1958

MÉTHODES D'ANALYSES MINÉRALES

I. Technique des analyses chimiques rapides adaptée à l'étude de la nutrition minérale des végétaux

par A. GILS et N. MOUMM.

II. Dosage du zinc dans les plantes et dans les solutions de culture

par N. MOUMM.

I. TECHNIQUE DES ANALYSES CHIMIQUES
RAPIDES ADAPTÉE A L'ÉTUDE DE LA
NUTRITION MINÉRALE DES VÉGÉTAUX

par

A. GILS et N. MOUMM.

Table des matières

| | Pages |
|--|-------|
| Introduction | 9 |
| Préparation des échantillons à analyser | 10 |
| Préparation des solutions-étalons | 11 |
| Dosage du potassium | 12 |
| Dosage du calcium | 13 |
| Dosage du magnésium | 13 |
| Dosage du soufre | 14 |
| Dosage du phosphore | 15 |
| Dosage de l'azote ammoniacal (Méthode de KJELDAHL-LAURO) | 16 |
| Dosage de l'azote nitrique | 17 |
| Rendement et précision analytique | 18 |
| Bibliographie | 19 |

INTRODUCTION

Les méthodes rapides d'analyse minérale, publiées dans les Comptes rendus de recherches de l'I.R.S.I.A. et mises au point au Centre d'Études et de Recherches sur l'Aquiculture de Bruxelles, ont été perfectionnées de 1950 à 1958 au cours de milliers d'analyses effectuées sur des poudres végétales.

La minéralisation par l'acide sulfurique et le perhydrol a été remplacée par une incinération au four électrique, suivie d'une mise en solution par l'acide chlorhydrique, plus rapide, indépendante des impuretés éventuelles du perhydrol (phosphate utilisé pour stabiliser ce composé). Cette technique permet le dosage des sulfates, en plus de celui du phosphore, du potassium, du calcium et du magnésium.

La méthode de dosage de l'azote par le réactif de NESSLER a été remplacée par la méthode de KJELDAHL-LAURO, non sensible aux traces d'ammoniac présentes dans l'atmosphère du laboratoire; les interférences ne sont donc plus à craindre.

Le dosage du potassium s'effectue en milieu tamponné, le réactif précipitant est stabilisé par la présence de nitrite.

On a augmenté la précision du dosage du calcium par utilisation de baguettes de fer enrobées dans du verre et mues par un agitateur électromagnétique.

La stabilité du complexe hydroxyde de magnésium — jaune de titane a été obtenue en utilisant une solution d'amidon comme colloïde protecteur.

Une méthode de dosage des sulfates par turbidimétrie a été mise au point.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS A ANALYSER

(Incinération et mise en solution des cendres.)

Mettre dans une nacelle en quartz 1 g de matériel végétal pulvérisé (passé au tamis à mailles de 0,50 mm de côté) et séché à 105°C jusqu'à poids constant.

Incinérer la poudre végétale progressivement : la température du four à moufle électrique passe en trois heures de 20 à 500°C environ ; continuer l'incinération pendant quatre heures sans dépasser 500°C.

L'allure moyenne de l'élévation de la température, en fonction du temps, se présente comme suit (mouffles I et II, index 1/55 et 11/50) :

| | | | | | | | | | | |
|------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temps (min) | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 | 150 | 180 |
| Température (°C) | 80 | 200 | 260 | 320 | 360 | 390 | 410 | 430 | 460 | 480 |

Pour faciliter l'incinération, il est utile d'ajouter aux cendres peu homogènes et refroidies quelques gouttes d'alcool pur ou d'eau distillée.

Pour la mise en solution des cendres :

- Mettre dans la nacelle environ 0,5 cm³ d'eau distillée.
- Ajouter 5 cm³ de HCl 6 N (pour préparer 1 litre de HCl 6 N prendre 485,1 cm³ de HCl pur à 23°Bé et porter le volume à 1.000 cm³).
- Attendre une heure.
- Filtrer et laver une dizaine de fois.
- Porter le volume à 100 cm³.

Un gramme de matière sèche minéralisée se trouve donc dans 100 cm³ de HCl 0,3 N.

Observations :

a) Pour déterminer les cendres insolubles dans HCl, incinérer le papier filtre contenant le résidu et peser.

b) Pour acidifier une solution de culture neutre, ajouter à 95 cm³ de solution 5 cm³ de HCl 6 N ; le milieu obtenu est HCl 0,3 N.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS-ÉTALONS

1. — Analyses envisagées: K, Ca, Mg, S et P en milieu chlorhydrique.

Les produits servant à la préparation des solutions-étalons sont : KH_2PO_4 , K_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p.a. et HCl 6 N.

Un litre de solution-mère contient 40 m.équ. K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} et PO_4^{---} dans HCl 0,3 N.

Préparation de la solution-mère (40 m.équ. dans HCl 0,3 N) :

Dissoudre 4,9298 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dans 800 cm^3 d'eau distillée, 2,0014 g de CaCO_3 et 1,8426 g de K_2CO_3 dans environ 10,5 cm^3 de HCl 6 N (neutralisation) et 1,8148 g de KH_2PO_4 dans 50 cm^3 de HCl 6 N; réunir les diverses solutions et porter le volume à un litre.

Préparation des solutions-étalons (milieu HCl 0,3 N) :

| | | | | |
|------------------|----------------------------------|------------------|----------|-------------------|
| 0,4 m.équ./litre | 2 cm^3 de solution-mère | + HCl 0,3 N | q.s.p.f. | 200 cm^3 |
| 1,0 | » | 5 cm^3 | » | » |
| 2,0 | » | 10 cm^3 | » | » |
| 3,0 | » | 15 cm^3 | » | » |
| 4,0 | » | 20 cm^3 | » | » |
| 5,0 | » | 25 cm^3 | » | » |
| 6,0 | » | 30 cm^3 | » | » |
| 8,0 | » | 40 cm^3 | » | » |
| 10,0 | » | 50 cm^3 | » | » |

Observation :

En neutralisant au moyen de NaOH 2,5 N 10 cm^3 de solution-étalon en présence de phénolphtaléine, le seuil de précipitation discernable à l'œil est voisin de 2 m.équ.

Ce trouble disparaît entièrement, même dans les solutions-étalons contenant 10 m.équ./litre, lorsqu'on passe dans un milieu acide ou fortement alcalin.

2. — Analyse envisagée : NO_3^- en milieu aqueux.

Préparation de la solution-mère (20 m.équ. NO_3^- /litre) :

Dissoudre 2,022 g de nitrate de potassium p.a., séché durant une nuit à 70°C, dans de l'eau distillée et porter le volume à 1.000 cm^3 .

Préparation des solutions-étalons :

| | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------|---------------------|
| 2,5 m.éq. NO ₃ /litre | 25 cm ³ | de solution-mère | + H ₂ O | q.s.p.f. | 200 cm ³ |
| 5,0 | » | 50 cm ³ | » | » | » |
| 7,5 | » | 75 cm ³ | » | » | » |
| 10,0 | » | 100 cm ³ | » | » | » |
| 12,5 | » | 125 cm ³ | » | » | » |

DOSAGE DU POTASSIUM

Principe.

La turbidimétrie du cobaltinitrite en milieu tamponné et en présence d'alcool isopropylique.

Les sels de potassium donnent avec les cobaltinitrites un précipité jaune cristallisé de cobaltinitrite de sodium et de potassium, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_2\text{Na}$.

Réactifs.

Tampon acétique (pH 4,75) : pour préparer un litre de cette solution, mélanger 500 cm³ d'acétate sodique 2 N et 500 cm³ d'acide acétique 2 N ou dissoudre 136,1 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ tout pur dans de l'eau distillée en présence de 60,6 g d'acide acétique glacial tout pur.

Réactif précipitant (préparé au moment de l'emploi) : dissoudre 5 g de cobaltinitrite de sodium p.a. et 5 g de nitrite de sodium p.a. dans 150 cm³ d'eau distillée.

Alcool isopropylique pur ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$).

Mode opératoire.

— Dans un tube colorimétrique de 25 × 105 mm mettre 2 cm³ de solution-étalon ou de la solution à analyser.

— Ajouter 5 cm³ de tampon acétique, agiter le tube.

— Ajouter 5 cm³ de réactif précipitant.

— Ajouter lentement et immédiatement 5 cm³ d'alcool isopropylique en mettant la pointe de la pipette contre la paroi du tube colorimétrique. La couche d'alcool surnage. Agiter immédiatement le tube. L'adjonction de cobaltinitrite et d'alcool isopropylique doit se faire en une minute exactement.

— Faire la lecture après trente minutes, la lumière utilisée ayant une longueur d'onde de 650 Å.

DOSAGE DU CALCIUM

Principe.

La turbidimétrie de l'oxalate de calcium en milieu tamponné.

Réactifs.

Hydroxyde de sodium 2,5 N : dissoudre 100 g de NaOH p.a. dans de l'eau distillée, porter le volume à un litre.

Tampon acétique (pH 4,75) : même réactif que pour le dosage du potassium.

Oxalate d'ammonium : produit pulvérulent p.a., passé au tamis à mailles de 0,15 mm de côté.

Mode opératoire.

— Mettre dans un tube colorimétrique 10 cm³ de solution-étalon ou de la solution à analyser.

— Neutraliser la prise d'essai au moyen de 1,25 cm³ de NaOH 2,5 N.

— Ajouter 2 cm³ de tampon acétique.

— Introduire dans le tube colorimétrique une baguette d'agitation de 1 cm, mettre l'agitateur électromagnétique en mouvement en réglant sur 9 l'index du rhéostat.

— Ajouter environ 375 mg d'oxalate d'ammonium solide et agiter durant cent-vingt secondes. Enlever le tube de l'agitateur.

— Faire la lecture au spectrophotomètre, pour une longueur d'onde de 530 Å, par rapport à l'eau distillée, deux à trois minutes après l'adjonction de l'oxalate. Les densités optiques restent stables sans agitation durant deux minutes.

DOSAGE DU MAGNÉSIUM

Principe.

Le jaune de titane (jaune de thiazol) forme avec l'oxyde de magnésium, en solution alcaline, une combinaison rouge absorbante laquelle, maintenue en solution par un colloïde protecteur, peut être utilisée pour le dosage de petites quantités de magnésium.

Réactifs.

Acide chlorhydrique 0,3 N : 50 cm³ de HCl 6 N et 950 cm³ d'eau distillée par litre.

Hydroxyde de sodium 2,5 N (100 g de NaOH/litre).

Chlorhydrate d'hydroxylamine (solution aqueuse à 4 %, en présence de saccharose) : dissoudre 20 g de chlorhydrate d'hydroxylamine p.a. dans environ 350 cm³ d'eau distillée. Ajouter 100 cm³ de solution aqueuse de saccharose à 25 % et 0,2 cm³ de formol à 40°. Ajouter de l'eau distillée pour porter le volume à 500 cm³.

Amidon soluble (solution aqueuse à 1 %) : laisser gonfler durant une nuit 5 g d'amidon dans 50 cm³ d'eau distillée froide. Ajouter en agitant 440 cm³ d'eau bouillante, porter à ébullition. Après refroidissement, porter le volume à 500 cm³.

Jaune de titane à 0,05 % : solution aqueuse filtrée.

Mode opératoire.

— Mettre dans un tube colorimétrique 5 cm³ de solution-étalon ou de la solution à analyser.

— Ajouter 5 cm³ d'acide chlorhydrique 0,3 N.

— Ajouter 1 cm³ d'hydroxyde de sodium 2,5 N.

— Ajouter 2 cm³ de chlorhydrate d'hydroxylamine.

— Ajouter 2 cm³ de solution d'amidon et agiter.

— Ajouter 1 cm³ de jaune de titane.

— Ajouter 2 cm³ d'hydroxyde de sodium 2,5 N et agiter. L'adjonction de jaune de titane et de NaOH demande une minute. Maintenir la température constante durant l'analyse.

— Passer au colorimètre après trente minutes (longueur d'onde : 530 Å).

DOSAGE DU SOUFRE

Principe.

Turbidimétrie du sulfate de baryum en milieu tamponné.

Réactifs.

Hydroxyde de sodium 2,5 N (100 g de NaOH/litre).

Tampon acétique (pH 3,25) : mélanger un volume de la solution tampon utilisée pour le dosage du potassium et du calcium avec un volume d'acide acétique glacial tout pur.

Chlorure de baryum : BaCl₂ · 2 H₂O p.a., pulvérulent (tamis à mailles de 0,15 mm de côté).

Mode opératoire.

— Mettre dans un tube colorimétrique 10 cm³ de solution-étalon ou de la solution à analyser.

— Neutraliser la prise d'essai au moyen de 1,25 cm³ d'hydroxyde de sodium 2,5 N.

- Ajouter 2 cm³ de tampon acétique.
- Introduire dans le tube une baguette d'agitation de 1 cm, mettre l'agitateur électromagnétique en mouvement en réglant sur 9 l'index du rhéostat.
- Ajouter 500 mg de chlorure de baryum solide et agiter durant cent-vingt secondes.
- Faire la lecture au spectrophotomètre pour une longueur d'onde de 530 Å, par rapport à l'eau distillée, deux à trois minutes après l'adjonction du BaCl₂. Les densités optiques restent stables sans agitation durant deux minutes.

DOSAGE DU PHOSPHORE

Principe.

Une solution phosphorique donne avec le nitro-vanado-molybdate d'ammonium un complexe jaune, auquel MISSON attribue la formule $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3\text{VO}_3\text{NH}_4 \cdot 16 \text{MoO}_3$.

Réactif nitro-vanado-molybdique.

Solution A : à 50 g de molybdate ammonique p.a., ajouter 5 cm³ d'hydroxyde d'ammonium p.a. (densité : 0,90); dissoudre et porter le volume à 500 cm³ avec de l'eau distillée.

Solution B : dissoudre dans 200 cm³ d'eau distillée bouillante 1,175 g de métavanadate d'ammonium p.a. A la solution refroidie, ajouter lentement en agitant un mélange de 3,5 cm³ de HNO₃ pur (densité : 1,38) et de 6,5 cm³ d'eau distillée.

Le précipité rouge, produit au début de l'addition de l'acide nitrique, se dissout par agitation.

Porter le volume à 500 cm³.

Solution finale : à 100 cm³ de solution A, ajouter 100 cm³ de solution B et 67 cm³ d'acide nitrique pur (densité : 1,38); porter à 500 cm³ à l'aide d'eau distillée.

Mode opératoire.

- Mettre dans un tube colorimétrique 5 cm³ de solution-étalon ou de la solution à analyser.
- Ajouter 10 cm³ de réactif nitro-vanado-molybdique et agiter.
- Passer au colorimètre (longueur d'onde: 450 Å) soixante minutes après l'adjonction du réactif nitro-vanado-molybdique.

DOSAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL

(Méthode de KJELDAHL-LAURO.)

Principe.

Chauffer la matière organique avec H_2SO_4 concentré en présence d'un catalyseur. Tout l'azote passe à l'état de sulfate d'ammonium. Faire bouillir ensuite en présence de NaOH en excès et recueillir NH_4OH .

Réactifs.

Acide sulfurique pur (densité : 1,838).

Catalyseur : mélange pulvérulent homogène de 950 g de Na_2SO_4 anhydre p.a., 15 g de $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ et 20 g de Se noir.

Acide borique : solution aqueuse à 3,5 % du produit p.a.

Indicateur mixte : dissoudre 125 mg de rouge de méthyle et 83 mg de bleu de méthylène dans 100 cm^3 d'alcool.

Hydroxyde de sodium à 40 % (25 cm^3 de H_2SO_4 pur, correspondent à environ 93 cm^3 de NaOH 40 %).

Zinc en grenailles : produit p. a.

Acide chlorhydrique (solution exactement décimale).

Matériel.

Vingt matras Kjeldahl de 800 cm^3 , en pyrex, à rodage normalisé B 24.

Dix appareils à distiller en pyrex, à rodages normalisés comprenant : dôme SH 7/13 - B 24 et B 19; réfrigérant C 1/12 - B 19 et B 19; rallonge à ergot RA 1/22 - B 19.

Vingt Erlenmeyer de 500 cm^3 , jaugés à 250 cm^3 .

Une mesure pour prélever environ 8 g de catalyseur (cylindre de 3 cm de hauteur et de 2 cm de diamètre).

Mode opératoire.

— Un gramme de poudre végétale séchée jusqu'à poids constant et une mesure de catalyseur sont introduits dans un matras à l'aide d'un tube muni d'un entonnoir.

— Ajouter 25 cm^3 d'acide sulfurique concentré.

— Chauffer progressivement jusqu'à ébullition ($\pm 330^\circ C$); après une heure environ, le liquide devient jaune verdâtre, presque incolore.

— Après refroidissement, mais sans attendre la cristallisation, ajouter environ 250 cm^3 d'eau distillée.

- Ajouter 100 cm³ d'hydroxyde de sodium à 40 %.
- Ajouter 1 ou 2 grains de zinc.
- Avant de commencer la distillation, mettre dans un Erlenmeyer 25 cm³ d'acide borique à 3,5 % et 5 gouttes d'indicateur mixte.
- Distiller environ 250 cm³.
- Titrer le distillat au moyen de HCl N/10 (l'indicateur vire du vert au violet).

Pour le contrôle, faire un essai à blanc; normalement, celui-ci est neutralisé au moyen d'environ 0,05 cm³ d'acide chlorhydrique décinormal.

Calcul.

A la titration :

Un litre de HCl normal correspond à 1 éq. d'azote ammoniacal et 1 cm³ de HCl N/10 correspond à 0,1 m.éq. d'azote ammoniacal, d'où, pour 100 g de matière sèche, 1 cm³ de HCl N/10 correspond à 10 m.éq. NH₄⁺.

DOSAGE DE L'AZOTE NITRIQUE

Principe.

Les nitrates donnent avec l'acide 1,2,4-phénoldisulfonique une coloration jaune due à la formation du sel tripotassique ou triammonique correspondant [SPRENGEL].

Réactifs.

Acide phénoldisulfonique : dissoudre 25 g de phénol p.a., incolore, dans 150 cm³ d'acide sulfurique concentré et pur. Ajouter 67 cm³ d'acide sulfurique fumant. Bien agiter et chauffer deux heures au bain-marie à 90°C pour éviter la formation d'acide monosulfonique.

Hydroxyde de sodium 12 N : solution contenant 480 g de NaOH p. a., non carbonaté, par litre.

Mode opératoire.

- Dans un vase de Berlin de 100 cm³, évaporer à siccité à 70°C 2 cm³ de solution à analyser ou de solution-étalon.
- Ajouter au résidu refroidi 1 cm³ d'acide phénoldisulfonique.
- A l'aide d'une baguette de verre, en faisant osciller le vase, couvrir le résidu d'acide phénoldisulfonique.
- Laisser réagir jusqu'à dissolution (\pm 25 minutes).

- Laver quatre à cinq fois le vase et la baguette avec de l'eau distillée et recueillir le liquide dans un ballon jaugé de 100 cm³.
- Ajouter de l'hydroxyde de sodium 12 N jusqu'à apparition de la couleur jaune ($\pm 2,8$ cm³).
- Laisser refroidir et ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Boucher le ballon et agiter.
- Passer au colorimètre (longueur d'onde : 450 Å).

RENDEMENT ET PRÉCISION ANALYTIQUE

En fonction de l'opération réalisée, le nombre approximatif d'analyses pouvant être effectuées en une journée s'établit comme suit :

| | |
|---|------------------|
| Incinération et mise en solution | 20-25 opérations |
| Dosage du K ⁺ | 50-60 » |
| Dosage du Ca ⁺⁺ | 50-60 » |
| Dosage du Mg ⁺⁺ | ± 50 » |
| Dosage du SO ₄ ⁻⁻ | 50-60 » |
| Dosage du PO ₄ ⁻⁻⁻⁻ | 100-120 » |
| Dosage du NH ₄ ⁺ | 10-15 » |
| Dosage du NO ₃ ⁻ | ± 50 » |

En ce qui concerne la précision des analyses, nous sommes contraints — étant donné le calcul statistique encore en cours — de simplifier l'expression de cette donnée analytique.

Cependant, en nous basant sur des milliers de résultats obtenus, nous avons déjà pu déterminer la valeur des indices permettant de porter un jugement sur la précision d'une opération effectuée et sur la précision de la méthode elle-même.

Nous rapportons, ci-après, l'indice de précision (limite des résultats de deux analyses du même matériel, différence à ne pas dépasser) relatif aux différents dosages :

| | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Cendres | 10 mg |
| PO ₄ ⁻⁻⁻⁻ | 1-2 divisions colorimétriques |
| Ca ⁺⁺ | 2-3 » » |
| SO ₄ ⁻⁻ | 3 » » |
| NO ₃ ⁻ | 3 » » |
| Mg ⁺⁺ | 4 » » |
| K ⁺ | 5 » » |
| NH ₄ ⁺ | 0,5 cm ³ de HCl N/10 |

Bibliographie

- ANSIAUX, J. R., Variations quantitatives du phosphore dans les organes de *Lycopersicum esculentum* MILL. au cours de la croissance (inédit).
- CHAMOT, E. M., PRATT, D. S. et REDFIELD, H. W., *Jl Am. Soc.*, XXXI, p. 922 (1910).
- CHARLOT, G. et BÉZIER, D., Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, Masson et C^{ie}, Paris (1945).
- CHARLOT, G. et GAUGUIN, R., Dosages colorimétriques. Principes et méthodes, Masson et C^{ie}, Paris (1952).
- Division d'Agrologie de l'I.N.É.A.C., Répertoire des modes opératoires d'analyse du sol (inédit).
- FLEURY, P. et LECLERC, M., La méthode nitro-vanado-molybdique de MISSON pour le dosage colorimétrique du Phosphore. Son intérêt en biochimie, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, XXXV, p. 201-205 (1943).
- GILLAM, S. W., A photometric method for the determination of Magnesium, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., XIII, p. 499-505 (1941).
- GILS, A., Méthodes rapides d'analyse minérale, in Comptes rendus de recherches de l'I.R.S.I.A. Travaux du Centre d'Études et de Recherches sur l'Aquiculture, 3 (1950).
- HOMÈS, M. V. et ANSIAUX, J. R., L'aquiculture, ses bases scientifiques et techniques, sa portée économique et sociale, Minist. Colonies, Bruxelles, 115 pp. (1949).
- LANGE, B., Analyse colorimétrique, Dunod, Paris (1947).
- LINDNER, R. C., Rapid analytical methods for some of the more common inorganic constituents of plant tissues, *Plant Physiology*, XIX, p. 76-89 (1944).
- MISSON, G., *Chem. Ztg*, XXXII, p. 633 (1908).
- PESEZ, M., *Jl pharm. chim. Paris*, LV, p. 1448 (1933).
- SPRENGEL, H., *Ann. Phys. Chem.*, CXXI, p. 188 (1864).
- STEWART, R. et GREAVES, E., *Jl Am. Chem. Soc.*, XXXII, p. 756 (1910).

II. DOSAGE DU ZINC DANS LES PLANTES ET DANS LES SOLUTIONS DE CULTURE

par

N. MOUMM.

Table des matières

| | Pages |
|---|-------|
| Introduction | 25 |
| Principe de la méthode | 26 |
| Réactifs et matériel | 27 |
| Étalonnage | 28 |
| Préparation des échantillons à analyser | 29 |
| Dosage (milieu HCl 0,3 N) | 29 |
| Rendement et précision analytique | 30 |
| Samenvatting | 31 |
| Bibliographie | 31 |

INTRODUCTION

En 1953, le Professeur M. V. HOMÈS a mis en évidence le rôle important joué par le zinc. Celui-ci « est une substance à effet catalyseur et son absence se traduit par des signes pathologiques. La présence du zinc exerce probablement une action sur l'intensité de la photosynthèse et sur celle de la respiration ».

Le choix de la méthode de dosage a été axé, en premier lieu, sur la sensibilité et la précision analytique, les quantités d'éléments dosés étant très faibles. En effet, selon PIPER, 1 g de matière végétale sèche contient entre 0,005 et 0,080 mg de zinc¹. D'autre part, nous avons cherché à pouvoir doser le zinc en présence de quantités parfois importantes d'autres éléments (potassium, calcium, magnésium, sodium et chlore).

Enfin, la technique adoptée devait s'intégrer facilement dans le cadre de nos travaux habituels.

Après avoir passé en revue les différentes techniques de dosage, notamment celles à l'urobiline, à la résorcine, au mercurisulfocyanure d'ammonium et la potentiométrie, nous nous sommes arrêtés à la méthode à la dithizone [SANDELL].

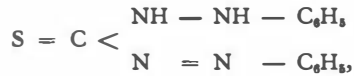
Toutefois, dans un but de coordination, nous avons adapté la méthode de dosage du zinc par la dithizone aux méthodes de dosage des macroéléments, afin de pouvoir déterminer également les teneurs en potassium, calcium, magnésium, soufre et phosphore des substrats employés pour doser le zinc.

La méthode préconisée convient pour le dosage du zinc dans 1 g de matière sèche et dans les solutions de culture contenant plus de 0,1 mg de zinc par litre.

(¹) Dans les cossettes de navet, nous avons trouvé 0,027 mg de Zn/ g de matière sèche.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le zinc réagit avec la dithizone, ou le diphenylthiocarbazone répondant à la formule



pour former un composé rouge, soluble dans le tétrachlorure de carbone.

Puisque de nombreux autres métaux réagissent avec la dithizone dans les mêmes conditions que le zinc, il est indispensable d'utiliser un agent complexant pour prévenir les interférences.

Aux pH compris entre 4,0 et 5,5, le thiosulfate de sodium empêche la réaction du cuivre, du mercure, de l'argent, de l'or, du bismuth, du plomb et du cadmium avec la dithizone, tout en permettant celle du zinc.

En présence de notables quantités de nickel et de cobalt, il est nécessaire d'utiliser le cyanure de potassium comme complexant.

Le zinc, comme les autres métaux lourds, peut être déterminé par une méthode à couleurs mélangées ou à couleur simple. L'utilisation de l'une ou de l'autre de ces techniques dépend de certaines conditions.

Si les autres métaux réagissant avec la dithizone sont présents à l'état de traces et exigent relativement peu de thiosulfate, la méthode à couleurs mélangées sera utilisée; dans le cas contraire, on aura recours à la méthode à couleur unique.

Touchant la méthode à couleurs mélangées (2,00 γ de Zn), SANDELL rapporte les interférences suivantes :

| Métaux étrangers | Zinc trouvé |
|--|---------------|
| Plomb : 500 γ | 2,10 γ |
| Fer : 1.000 γ | 2,18 γ |
| Cuivre : 5 γ | 2,20 γ |
| Bismuth : 250 γ | 3,00 γ |
| Cadmium : 250 γ | 3,10 γ |
| Cobalt : 300 γ | 5,10 γ |
| Nickel : 300 γ | 5,10 γ |
| Nickel : 500 γ | 2,80 γ |
| Hyposulfite de sodium (à 25 %) : 2 cm ³ | 1,35 γ |

RÉACTIFS ET MATÉRIEL

Acide chlorhydrique 6 N (1 litre) : prendre 494 cm³ de HCl concentré p.a., de densité 1,19, et porter le volume à 1.000 cm³ avec de l'eau bidistillée.

Acide chlorhydrique 0,3 N (5 litres) : on utilise 250 cm³ de HCl 6 N qu'on porte au volume avec de l'eau bidistillée.

Hydroxyde d'ammonium à 25 % en volume (200 cm³) : ajouter 150 cm³ d'eau bidistillée à 50 cm³ de NH₄OH concentré p.a., de densité 0,91.

Hyposulfite de sodium à 25 % (200 cm³) : dissoudre 50 g de Na₂S₂O₃ · 5 H₂O, p.a., dans de l'eau bidistillée, porter le volume à 200 cm³ puis purifier à l'aide d'une solution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone (10 mg de dithizone/litre de CCl₄) et filtrer.

Dithizone (solution à 0,01 % dans le tétrachlorure de carbone) : dissoudre 100 mg de dithizone, de poids moléculaire 256,32, dans CCl₄ tout pur, porter le volume à un litre.

Ce réactif est à conserver dans un endroit sombre et frais.

Dithizone (solution à 0,001 % dans le tétrachlorure de carbone) : porter 100 cm³ de la solution précédente (à 0,01 %) à un litre, par adjonction de tétrachlorure de carbone.

Tampon acétique (pH : 4,75; 1 litre) : mélanger 500 cm³ d'acétate sodique 2 N et 500 cm³ d'acide acétique 2 N ou dissoudre 136,1 g d'acétate de sodium (CH₃CO₂Na · 3 H₂O p.a.) dans de l'eau bidistillée, en présence de 60,6 g d'acide acétique à 98-100 % et porter le volume à 1.000 cm³.

Enlever les métaux lourds perturbateurs par agitation avec une solution à 0,01 % de dithizone dans le tétrachlorure (répéter trois fois l'opération). Filtrer pour éliminer les gouttelettes de tétrachlorure.

Sulfate de zinc (ZnSO₄ · 7 H₂O p.a., en poudre).

Appareil à distillation continue : entièrement en pyrex, volume du ballon : 2 litres.

Douze nacelles : en quartz de 45 × 35 × 15 mm.

Douze ampoules à séparation : en pyrex, d'une capacité de 125 cm³, fixées à l'aide de crochets à une tige de fer horizontale (verrerie rodée, normalisée de préférence).

Spectrophotomètre : à réseau de diffraction.

Ballons, entonnoirs, pipettes : en pyrex.

ÉTALONNAGE

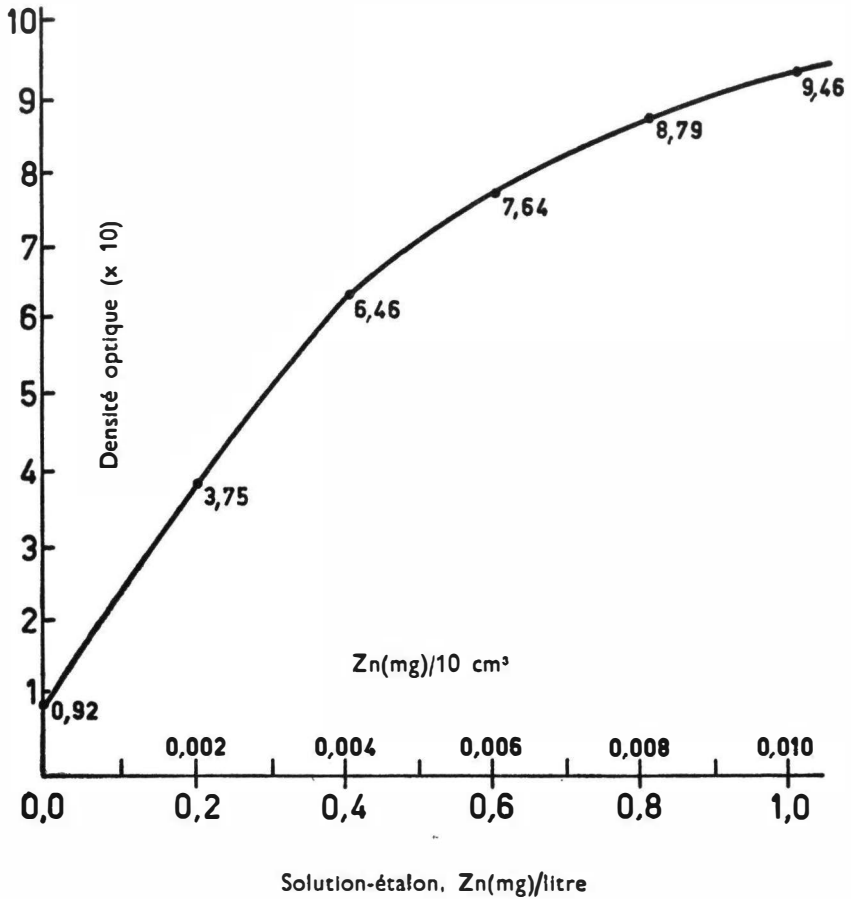
Préparation de la solution-mère (100 mg de Zn/1.000 cm³ de HCl 0,3 N) :

Dissoudre 440 mg de ZnSO₄.7 H₂O dans HCl 0,3 N, porter le volume à 1.000 cm³.

Préparation de la solution A (10 mg de Zn/1.000 cm³ de HCl 0,3 N) :

Prendre 100 cm³ de solution-mère et porter le volume à un litre à l'aide de HCl 0,3 N.

Courbe d'étalonnage.



Préparation des solutions-étalons (milieu HCl 0,3 N) :

| | | | | |
|--------------------|--------------------|---------------------------|----------|---------------------|
| 0,2 mg de Zn/litre | 10 cm ³ | de solution A + HCl 0,3 N | q.s.p.f. | 500 cm ³ |
| 0,4 mg | » | 20 cm ³ | » | » |
| 0,6 mg | » | 30 cm ³ | » | » |
| 0,8 mg | » | 40 cm ³ | » | » |
| 1,0 mg | » | 50 cm ³ | » | » |

Remarque :

$$\text{Un milliéquivalent Zn} = \frac{\text{poids moléculaire}}{\text{valence} \times 1.000} = \frac{65,37}{2 \times 1.000} = 32,685 \text{ mg.}$$

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS A ANALYSER

Mettre dans une nacelle en quartz 1 g de matériel végétal pulvérisé (passé au tamis à mailles de 0,50 mm de côté) et séché à 105°C jusqu'à poids constant.

Incinérer la poudre végétale progressivement : la température du four à moufle électrique monte en deux heures et demie de 20 à 450°C environ; continuer l'incinération pendant quatre heures et demie sans dépasser 450°C.

Pour faciliter l'incinération, il est utile d'ajouter aux cendres peu homogènes et refroidies quelques gouttes d'alcool ou d'eau bidistillée.

Pour la mise en solution des cendres :

- Mettre dans la nacelle environ 0,5 cm³ d'eau bidistillée.
- Ajouter 5 cm³ de HCl 6 N.
- Attendre une heure.
- Filtrer dans un ballon de 100 cm³ et laver la nacelle avec de l'eau bidistillée.
- Porter le volume à 100 cm³.

Un g de matière sèche minéralisée se trouve donc dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique 0,3 N.

DOSAGE

(milieu HCl 0,3 N)

— Pipeter dans une ampoule à séparation 10 cm³ de solution à analyser contenant de 0,1 à 1,0 mg de zinc par litre.

- Ajouter 1 cm³ d'hydroxyde d'ammonium à 25 % (neutralisation).
- Ajouter 5 cm³ de tampon acétique et bien mélanger.
- Ajouter 1 cm³ d'hyposulfite de sodium à 25 % et bien mélanger.
- Ajouter 15 cm³ de dithizone à 0,001 %.
- Agiter vigoureusement l'ampoule à séparation pendant deux minutes.
- Laisser écouler le tétrachlorure de carbone dans un tube colorimétrique (éviter l'introduction de la partie aqueuse de la solution dans le tube colorimétrique; employer au besoin du papier-filtre).
- Passer au colorimètre quarante minutes après l'adjonction de dithizone.

Faire la lecture à une longueur d'onde de 540 Å, par rapport au nitrate de cobalt (nitrate de cobalt par rapport à l'air = 6,40; il doit être mis sur « 1 »).

Remarque : Intercaler les solutions-étalons dans les séries d'analyses et les soumettre au même traitement que les échantillons.

RENDEMENT ET PRÉCISION ANALYTIQUE

Le nombre d'analyses pouvant être effectuées en une journée s'élève à 24 (12 × 2).

Quant à la reproductibilité des analyses — faites à des jours différents avec trois solutions différentes de dithizone — elle s'établit comme suit :

| Solution-étalons (mg de Zn/l) | Densités optiques (moyenne) | Différences par rapport à la moyenne |
|-------------------------------|-----------------------------|---|
| 0,0 | 0,92 | + 0,23 + 0,13 - 0,37 + 0,18 + 0,13 - 0,32 - 0,32 + 0,38 |
| 0,2 | 3,75 | - 0,25 - 0,05 + 0,15 - 0,40 + 0,55 |
| 0,4 | 6,46 | - 0,76 + 0,14 - 0,16 + 0,24 + 0,54 |
| 0,6 | 7,64 | - 0,04 + 0,36 - 0,24 + 0,16 - 0,24 |
| 0,8 | 8,79 | - 0,04 + 0,21 - 0,09 - 0,09 |
| 1,0 | 9,46 | - 0,09 + 0,24 + 0,09 + 0,04 + 0,04 - 0,06 - 0,41 |

Sur un total de 34 analyses (100 %), les différences par rapport à la moyenne se répartissent de la manière suivante :

- 17 analyses (50,00 %) diffèrent de moins de 2 divisions colorimétriques;
- 13 analyses (38,24 %) diffèrent de 2 à 4 divisions colorimétriques;
- 3 analyses (8,82 %) diffèrent de 4 à 5,5 divisions colorimétriques;
- 1 analyse (2,94 %) diffère de 7,5 divisions colorimétriques.

Samenvatting

Na uitgloeien van de plantenmonsters in een elektrische oven en na het in oplossing brengen van de gloeirest wordt Zn kolorimetrisch bepaald door middel van dithizone.

Men doet de metingen in een gebufferd midden in aanwezigheid van een complexator.

De voorraad oplossing, gebruikt in deze analyse, kan ook dienen voor de ontleding van de makro-elementen.

Gevoeligheid : 0,1 mg Zn/liter.

Bibliographie

CHARLOT, G. et BÉZIER, D., Méthodes modernes d'analyses quantitative minérale, Masson et C^{ie}, Paris (1945).

CHARLOT, G. et GAUGUIN, R., Dosages colorimétriques. Principes et méthodes, Masson et C^{ie}, Paris (1952).

HOMÈS, M. V., L'alimentation minérale des plantes et le problème des engrais chimiques, Sciences et Lettres, Liège (1953).

LANGE, B., Analyse colorimétrique, Dunod, Paris (1947).

PIPER, C. S., Soil and plant analysis, Interscience, New York (1944).

SANDELL, E. B., Colorimetric determination of traces of metals, Chemical analysis, III, Interscience, New York (1944).

SIMONART, P., Professeur à l'Université Catholique de Louvain;
SOYER, L., Secrétaire Général de l'Institut pour la Recherche Scientifique
en Afrique Centrale;
STANER, P., Inspecteur royal;
STOFFELS, E., Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gembloux;
TAVERNIER, R., Professeur à l'Université de Gand;
TULIPPE, O., Professeur à l'Université de Liège;
VAN DE PUTTE, M., Membre du Conseil Colonial;
WILLEMS, J., Vice-Président du Fonds National de la Recherche Scientifique.

B. COMITÉ DE DIRECTION.

Président :

M. JURION, F., Directeur général de l'I.N.É.A.C.

Représentant du Ministre du Congo belge et du Ruanda-Urundi :

M. STANER, P., Inspecteur royal.

Secrétaire :

M. LEBRUN, J., Secrétaire général de l'I.N.É.A.C.

Membres :

MM. GILLIEAUX, P., Membre du Comité Cotonnier Congolais;
HENRARD, J., Directeur de l'Agriculture, Forêts, Élevage et Colonisation,
au Ministère du Congo belge et du Ruanda-Urundi;
HOMÈS, M., Professeur à l'Université Libre de Bruxelles;
OPSOMER, J., Professeur à l'Institut Agronomique de Louvain;
STOFFELS, E., Professeur à l'Institut Agronomique de l'État, à Gembloux;
TAVERNIER, A., Professeur à l'Université de Gand.

C. DIRECTEUR GÉNÉRAL.

M. JURION, F.



287, Chaussée de Mons
— BRUXELLES —