

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER
 SERVICES SCIENTIFIQUES CENTRAUX - 70,74, route d'Aulnay 93 - BONDY
 LABORATOIRE DE CHIMIE DES SOLS ET PEDOLOGIE APPLIQUEE

III - ANALYSE DE L'AZOTE DU SOL

1°) DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL

Méthode dite de KJELDAHL

Principe

Le sol finement broyé est chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, qui à l'ébullition détruit par son action oxydante les matières organiques azotées.

Le carbone et l'hydrogène se dégagent à l'état de CO_2 et H_2O , et l'azote transformé en ammoniaque est fixé par l'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammoniaque $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$.

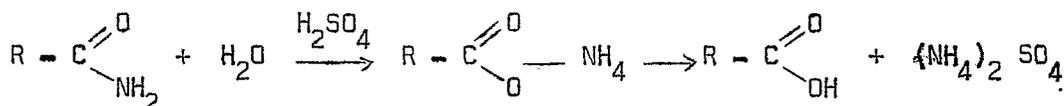
- Cette transformation nécessite l'emploi de catalyseurs. Les plus employés actuellement sont le sulfate de cuivre et le sélénium en poudre.
- Il est nécessaire également d'élever la température d'ébullition de l'acide sulfurique en ajoutant du sulfate de potassium.

Enfin, l'ammoniaque formée est déplacée de ses combinaisons par la soude concentrée, distillée par entraînement de vapeur, recueillie dans une solution d'acide borique, et dosée par l'acide sulfurique titré.

Remarques sur les conditions de minéralisation

Réactions

Il y a peu de composés azotés organiques dans le sol qui sont réfractaires à cette minéralisation - avec l'azote amidé on a le schéma suivant :



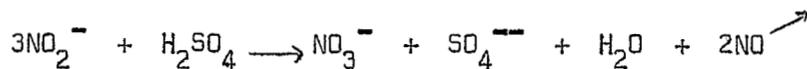
Par contre, les nitrites et les nitrates présents dans le sol (généralement en faible quantité) ne sont pas dosés.

-9 JUIN 1970

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

Pedo... B 5492



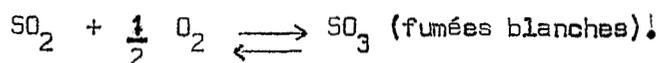
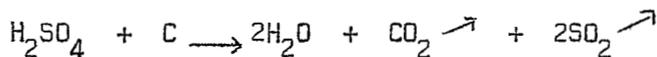
Si l'on désire obtenir les nitrates, on les réduit au préalable en faisant agir l'acide salicylique en milieu sulfurique puis de l'hydrosulfite qui transforme les composés nitrés en ammoniacque!

Ebullition de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique bout à 317° C, mais à cette température l'attaque de la matière organique risque de ne pas être complète, on augmente la température en ajoutant du sulfate de potassium. Il ne faut pas non plus trop augmenter la température, sinon il peut se produire des pertes d'azote!

Actuellement la quantité de sulfate de potassium ajoutée ne dépasse pas 0,5 g par ml d'acide sulfurique et la température est inférieure à 340°.

L'acide sulfurique agit comme oxydant d'après la formule suivante :



Il se produit des fumées blanches au début de l'attaque!

Catalyseurs

Certains métaux : cuivre, mercure, sélénium, favorisent les réactions de minéralisation de l'azote organique!

Le sulfate de cuivre agit assez progressivement, le sélénium est plus énergique et l'attaque de la matière organique est rapide ; c'est pourquoi il ne faut pas ajouter trop de sélénium, ni augmenter trop fortement la température, afin de ne pas provoquer des pertes sensibles d'azote!

Le sélénium réduit l'acide sulfurique, et à la fin de l'attaque il peut se déposer du sélénium colloïdal rouge à la base du col du matras!

Le mélange catalyseur utilisé est le suivant :

- autre colorant - Indicateur de Tashiro.
- 1 partie de rouge de méthyl à 0,2 % dans l'alcool à 95°,
- 1 partie de bleu de méthylène à 0,1 % dans l'alcool à 95°,
vert en milieu alcalin, violet en milieu acide!

Mode opératoire

Introduire dans un matras de 300 ml, 2 g de terre finement broyée (tamis modèle 24 NFX 11 501) et 2 ou 3 g de catalyseur. Rendre le mélange homogène et mettre ensuite 15 ml d'acide sulfurique (SO_4H_2) concentré! Mélanger!

Coiffer le matras d'un petit entonnoir ou d'une boule de verre, ceci afin de favoriser la condensation des vapeurs sulfuriques, et empêcher les projections!

Chauffer le matras incliné, d'abord doucement, puis fortement! Maintenir ensuite l'ébullition en évitant les soubresauts (introduire au besoin 5 à 8 billes de verre de 2 mm)!

Maintenir le chauffage 1 heure après la décoloration complète du contenu du matras!

Laisser refroidir, puis rincer entonnoir et col. du matras par quelques ml d'eau distillée (20 ml environ)!

Adapter le matras à un appareil à distiller avec entraînement de vapeur (voir croquis)!

Avant l'arrivée de la vapeur, introduire la soude (environ 60 ml lessive de soude 10 N) en circuit fermé si possible (on voit apparaître un précipité brunâtre dû aux hydroxydes)!

Faire arriver la vapeur dans le matras, et effectuer la distillation!

Recueillir l'ammoniaque dans un bécher contenant 20 ml de la solution d'acide borique et quelques gouttes d'indicateur! Le tube de dégagement d'ammoniaque doit tremper dans l'acide borique!

L'opération d'entraînement dure environ 15'!

* Titrer par l'acide sulfurique N/10,
1 ml d'acide sulfurique N/10 - 1,4008 mg d'azote!

Faire un essai "à blanc" dans les mêmes conditions!

Conseils pratiques

Attaque

L'attaque doit se faire sous une hotte bien ventilée, dans certains cas, la hotte est remplacée par une tuyauterie réfractaire avec des orifices recevant les cols des matras.

Le chauffage peut se faire sur une rampe d'attaque chauffée au gaz, ou sur le bain de sable, ou sur une rampe de chauffage électrique, il est indispensable de pouvoir régler la température.

Dans tous les cas, les matras sont légèrement inclinés et les cols reposent sur un ratelier métallique.

Il faut tourner de temps en temps les matras au cours du chauffage.

Cas des sols contenant des nitrates

Peser 5 g de sol finement broyé.
Placer dans le matras de 300 ml.
Ajouter 20 ml d'acide sulfurique contenant de l'acide salicylique.
Agiter et laisser en contact 30 mn à froid.
Ajouter environ 1 g de poudre d'hyposulfite de sodium, lentement, en prenant garde au dégagement d'hydrogène. (On peut ajouter 5 fois de suite une petite mesure contenant 200 mg d'hyposulfite).
Recouvrir d'une boule de verre.
Laisser 30 mn en contact sans chauffer.
Introduire le catalyseur et opérer comme ci-dessus.

Lors du chauffage, l'acide salicylique est détruit en phénol et en

CO₂.

MATERIEL

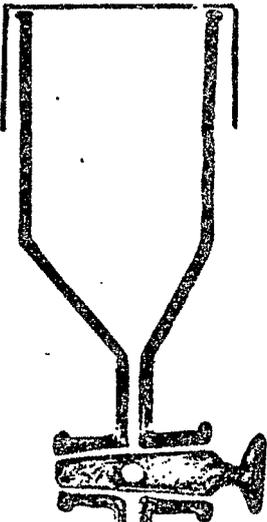
- Hotte,
- Rampe de chauffage (électrique ou à gaz),
- Appareil à distiller à entraînement de vapeur,
- Ballons de Kjeldahl (ou matras) de 300 ml,
- Petits entonnoirs de 30 mm Ø,
- Burette de précision de 25 ml ou burette à piston,
- Bêchers de 250 ml ou fioles cylindro-coniques.

BIBLIOGRAPHIE

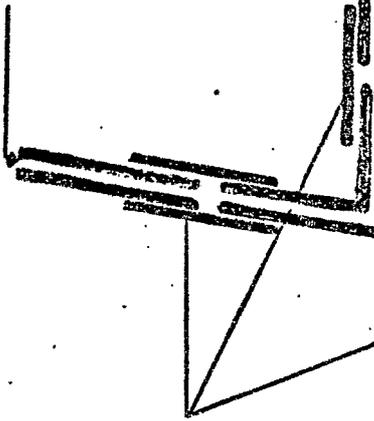
GAUTHEYROU (J), GAUTHEYROU (M), 1965 - Analyse des sols. Méthodes utilisées par Laboratoire du bureau des sols des Antilles (Ronéo. Bureau des Sols des Antilles).

Anonymes - Méthodes d'analyse des sols, pratiquées aux S.S.C. Bondy - Ronéo ORSTOM Bondy.

Tulipe pour NaOH 10N



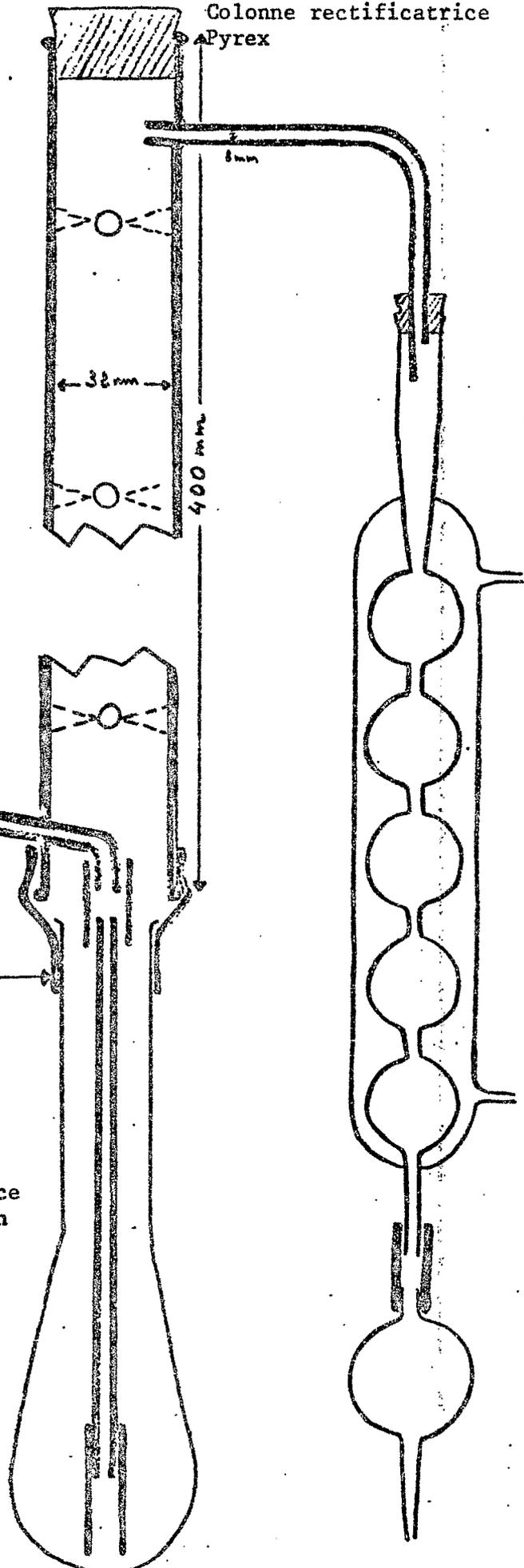
Arrivée vapeur



Raccords polyvinyle

Raccord en chambre à air de bicyclette

Colonne rectificatrice Pyrex



Le tube d'arrivée de vapeur et la colonne rectificatrice sont calorifugés par un enroulement extérieur en cordon d'amiante.

B) DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL - PAR VOIE AUTOMATIQUE

Il existe d'autres méthodes pour le dosage de l'azote, en particulier, un appareil automatique basé sur le principe de la méthode de DUMAS, mais il est possible aussi d'automatiser totalement ou partiellement la méthode KJELDAHL (minéralisateur Technicon).

Pour les matières végétales ou les liquides, il est possible d'effectuer une minéralisation en continu dans un tube de verre ayant la forme d'une vis sans fin creuse, qui tourne dans un four électrique ; le mélange sulfurique se trouve ainsi chauffé et passe progressivement dans les différents compartiments, et la minéralisation se poursuit jusqu'à l'extrémité du tube, où les liquides sont recueillis et sont soumis à un dosage colorimétrique ; différents échantillons peuvent ainsi être minéralisés les uns après les autres dans le même tube.

Dans le cas des sols, le résidu quartzeux rend l'opération plus difficile, mais on peut remplacer la minéralisation en continu par l'attaque simultanée d'un grand nombre d'échantillons dans des petits matras, le dosage colorimétrique ultérieur de l'ammoniaque étant réalisé par voie automatique.

Dosage automatique de l'ammoniaque sur l'extrait KJELDAHL

Principe

La minéralisation des échantillons est effectuée par la méthode KJELDAHL classique, on opère dans des micro-matras jaugés à 40 ml, et on supprime le sulfate de cuivre dans le mélange catalyseur.

- Après l'attaque, le liquide minéralisé est dilué, amené à volume et filtré.
- Le sulfate d'ammoniaque est dosé dans un autoanalyseur.

Le dosage est basé sur la méthode de "BERTHELOT" qui utilise comme réactif un mélange phénate de soude + hypochlorite de soude en milieu alcalin ; en présence d'ammoniaque il se produit une coloration bleue, dite "bleu d'indo-phénol" dont l'intensité est en raison directe de la quantité d'azote de la solution. Cette réaction est colorimétrée à 627 m μ . Le dosage est effectué comparativement à des solutions étalons de sulfate d'ammoniaque.

Précautions à prendre

La coloration évolue avec le temps, le mode d'addition des réactifs, la température, et certains éléments gênants, en particulier les hydroxydes métalliques.

Pour ces différentes raisons, il est très difficile d'effectuer le dosage manuellement.

Par contre, avec le système autoanalyseur, le temps et l'addition des réactifs sont parfaitement réglés, la température est fixée à 30° par un bain-marie, quant aux hydroxydes ils sont complexés par une solution de tartrate et citrate de soude. Il subsiste malgré tout une influence des hydroxydes complexés sur la coloration de l'extrait de sol par rapport à une solution pure d'ammonium. La gamme étalon doit donc être préparée dans un milieu (liquide de base) contenant du fer et de l'aluminium en quantités assez voisines de celles existant dans l'extrait de sol. Par ailleurs, l'interférence est diminuée en effectuant une très forte dilution de l'extrait, et en améliorant la sensibilité de la réaction par l'addition de nitroprussiate de potassium et d'une quantité convenable d'hypochlorite.

Réactifs utilisés

Solution de base

- Peser : 1,5 g de fer en poudre,
1,5 g d'aluminium en poudre,
12,5 g du mélange catalyseur,
20 g de quartz.
- Attaquer par 125 ml d'acide sulfurique concentré dans un grand ballon pyrex.
- Après dissolution complète, diluer à 350 ml et filtrer.
- Ajouter 20 ml d'eau oxygénée (électro), faire bouillir 3 heures jusqu'à élimination totale de H_2O_2 en excès.
- Compléter le volume à 1 litre.

Solution mère de sulfate d'ammonium

- Peser 4,7287 g de sulfate d'ammonium.
- Dissoudre dans 1 litre d'eau.

Cette solution contient 1 mg N par ml.

Solutions standard

A partir de la solution mère, fabriquer des étalons en versant : 1 - 1,5 - 2,5 - 4 - 5 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml et en complétant avec le liquide de base.

Les étalons sont les suivants (concentration de la solution en ppm N) :

10 - 15 - 25 - 40 - 50 ppm N.

Utiliser la solution mère diluée dix fois pour obtenir les concentrations :

1 - 2 - 3 - 5 ppm N.

Réactif d'attaque

Acide sulfurique pur R.P. d = 1,83.

Mélange catalyseur :

- sulfate de potassium - 200 g.
- sélénium en poudre - 10 g.

Réactifs pour le dosage

Solution d'hypochlorite de sodium

On part d'une solution commerciale d'hypochlorite à 10° chlorométrique français (solution fraîche).

On prélève 50 ml et on dilue à 1 litre.

Cette solution a un titre variable, on détermine son titre de la façon suivante :

On prélève, 10 ml de solution diluée d'hypochlorite,
20 ml d'une solution d'iodure de potassium à 100 g par litre,
10 gouttes d'acide acétique.

On titre avec du thiosulfate N/10. On ajuste la dilution de l'hypochlorite pour que le titre corresponde à 1,35 ml de thiosulfate pour 10 ml d'hypochlorite, au moment du dosage colorimétrique de l'azote le titre de l'hypochlorite dilué doit être tel que la coloration de la solution à 50 ppm N donne une transmission comprise entre 20 % et 30 %.

Solution complexante

Soude en pastille = 20 g)
Citrate de soude = 50 g (dilué à 1 litre d'eau.
Tartrate de soude = 150 g)

Phénate de soude alcalin

Phéno₂ = 89 g) dilué à 1 litre d'eau!
Soude en pastilles = 60 g (

Nitroprussiate de sodium

2 g dans 1 litre d'eau (à fabriquer au dernier moment et conserver à l'abri de la lumière)!

Liquide de lavage

125 ml d'acide sulfurique dans 1 litre d'eau.

Mode opératoire

Attaque

On opère sur des rampes électriques permettant de minéraliser 90 échantillons à la fois.

Peser de 0,5 à 2 g de sol (suivant richesse en N), placer dans un petit matras KJELDAHL, portant un trait de jauge à 40 ml (y compris 4 billes de verre calibrées).

Ajouter 1 g de catalyseur, 5 ml d'acide sulfurique, couvrir d'un entonnoir et attaquer à l'ébullition comme indiqué dans la méthode manuelle.

Après attaque et refroidissement, ajouter de l'eau, refroidir, compléter à volume (40 ml), homogénéiser et filtrer.

Les liquides sont conservés dans des petites fioles de polyvinyle!

Dosage

Les liquides à doser sont versés dans les petits godets du distributeur ainsi que les solutions étalons.

La vitesse de dosage est de 30 échantillons à l'heure. Le liquide passe dans un bain-maria double bobine réglé à 30°. La colorimétrie s'effectue avec un filtre 627 mμ.

Le liquide de lavage de la cuve est constitué par de l'acide sulfurique à 12,5 %, on intercale deux godets de liquide de lavage après le plus fort échantillon de la gamme - 50 ppm N.

MANIFOLD POUR L'AZOTE

METHODE Azote total

Référence KJELDAHL

Concentration : 1 à 50 ppm

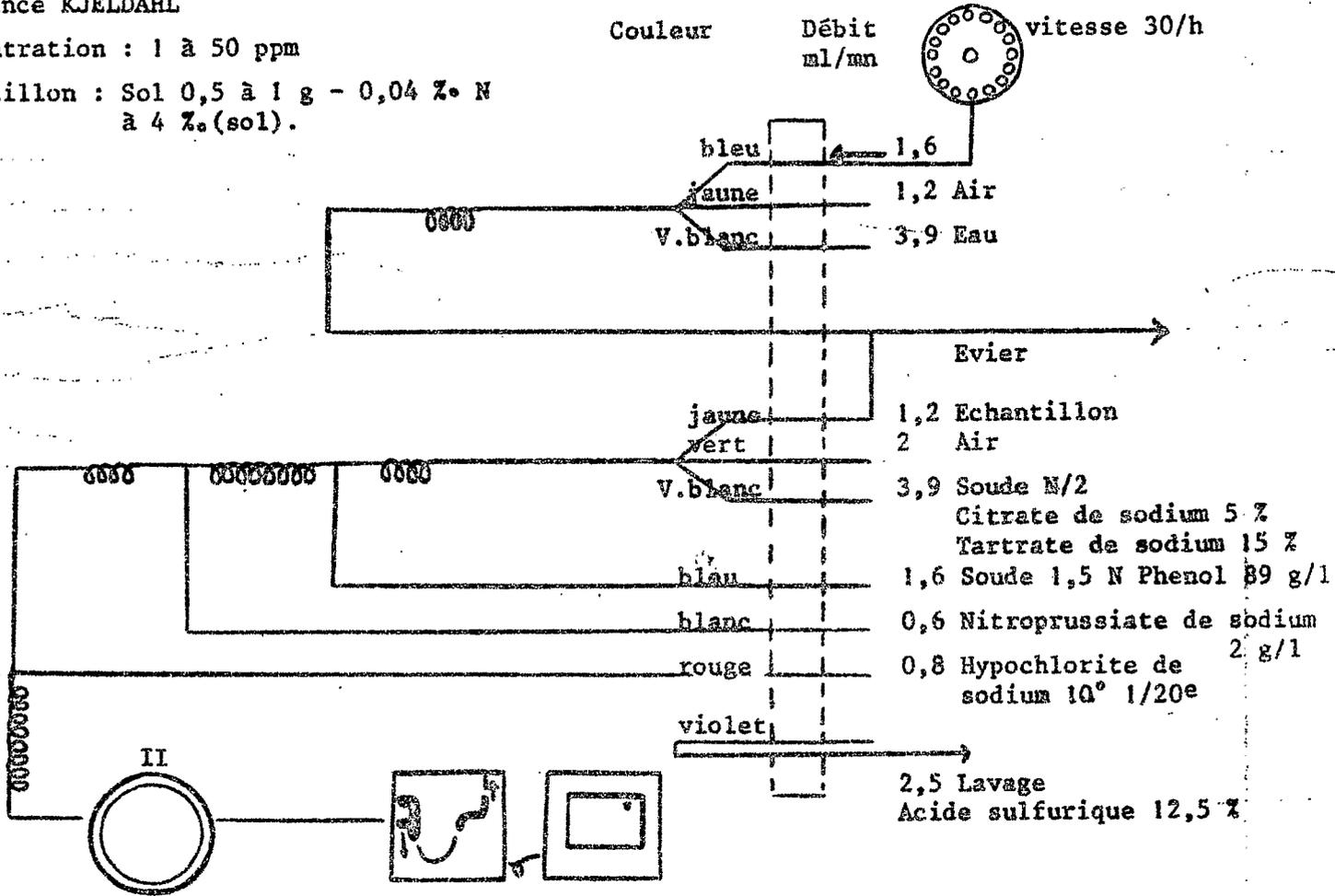
Echantillon : Sol 0,5 à 1 g - 0,04 % N
à 4 % (sol).

Echantillonneur II

Couleur

Débit
ml/mn

vitesse 30/h



Bain-marie
double délai
30°

Colorimètre
cuve rect. 10 mm
Filtres 660 mμ

Enregistreur

Pour 1 g de sol, on peut ainsi doser de 0,04 % à 2 % d'N dans le sol, dans le cas de solutions trop concentrées, on peut les diluer dans de l'acide sulfurique à 12,5 %. La précision du dosage est de 2 %.

Manifold

- Voir Planche hors texte -

Matériel

- Rampe électrique de chauffage pour minéralisation.
- Ballons de KJELDAHL (matras) renforcés de 30 ml (volume utile),
(volume total /50 ml)!
- Supports pour ballons KJELDAHL.
- Billes de verre calibrées de 7,5 mm Ø.
- Entonnoirs de 30 mm Ø.
- Entonnoirs de 90 mm Ø + filtres sans cendres correspondants.
- Fioles bouchées en polyéthylène de 50 ml.
- Rampe à filtration.
- Eléments autoanalyseur :
 - 1 distributeur Sampler 2,
 - 1 pompe proportionnante,
 - 1 bain-marie (double délai),
 - 1 colorimètre,
 - 1 enregistreur + accessoires.
- Bouteilles en polyéthylène de 2 à 4 litres (pour réactifs)!

BIBLIOGRAPHIE

BRADSTREET (R.B) - 1965 - The Kjeldahl method for organic nitrogen. Academic Press. New-York and London. 239 p.

DEMOLON et LEROUX - 1952 - Guide pour l'étude expérimentale du sol p. 201-202.

- BREMMER - 1960 - Determination of nitrogen in soils, by the Kjeldahl method. J. Agr. Sci. 55, n° 1, pp. 11-33.
- TECHNICON - 1961 - Controls inc Chauncey N.Y. U.S.A. Automatic determination of nitrogen. - Engen. 68 (17), 86.
- DABIN (B) - 1965 - Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. 1ère partie. Cahiers ORSTOM, série pédologie, 1965, III, n° 4, pp. 335-348.

2°) DOSAGE DE L'AZOTE MINERAL DANS LES SOLS

Nature de l'Azote minéral du sol

Pour connaître l'évolution et les mouvements de l'azote dans les sols, il est nécessaire de compléter le dosage d'azote total par le dosage d'azote minéral. Soit sous forme de nitrite et nitrate (NO_2^- NO_3^-), soit sous forme d'ammonium (NH_4^+).

Cet azote minéral^{est} en faible quantité par rapport à l'azote total, et il provient de la minéralisation de ce dernier, par voie biologique (ammonification et nitrification).

L'azote minéral peut s'accumuler à certaines périodes de l'année, ou bien être éliminé, soit par lessivage, soit par absorption par les microorganismes ou les plantes supérieures, l'azote minéral est donc assez variable en fonction du temps, et son dosage doit être effectué chaque mois si possible et sur échantillon frais pour éviter les transformations possibles au cours de la conservation des échantillons.

Les ions NO_2 et NO_3 sont solubles dans l'eau et non retenus par le complexe absorbant, l'ion NH_4 au contraire se trouve sous forme échangeable.

A) DOSAGE PAR DISTILLATION

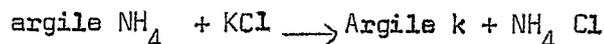
Principe de l'extraction et du dosage

L'extraction consiste à traiter le sol par une solution saline, qui déplace l'ion ammonium, et entraîne les nitrites et nitrates solubles.

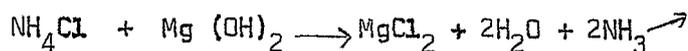
Le dosage chimique consiste à distiller l'ammoniaque en milieu alcalin, puis à opérer la réduction des nitrites et nitrates en ammoniaque, et à effectuer une nouvelle distillation. L'ammoniaque dégagée est dosée par volumétrie.

Réactions

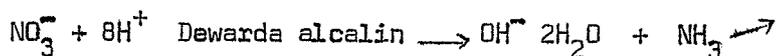
- extraction. On fait agir du chlorure de potassium en solution



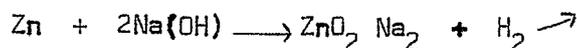
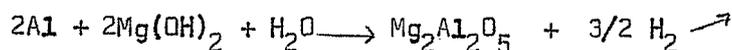
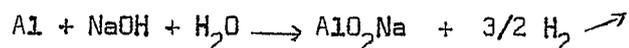
- ! distillation! La distillation est faite en présence de magnésie calcinée



- ! réduction des nitrates! La réduction a lieu en milieu alcalin par l'alliage Dewarda



L'alliage Dewarda est composé de 50 % Al + 45 % Cu + 5 % Zn



Le Cu catalyse la réaction!

Pour l'alcalinisation on utilise la magnésie - (pH # 10) de préférence à la soude car en sols humifères on risque de décomposer l'azote organique surtout les composés aminés solubles, avec libération de NH_3 , de plus la magnésie fraîchement calcinée au four à moufle est débarrassée des carbonates et de l'ammonium!

Réactifs

- ! Chlorure de potassium N pur neutre! - peser 74,5 g de KCl, amener à 1 litre, ajuster à pH 7 au pH mètre par KOH ou HCl dilués!
- ! Magnésie lourde fraîchement calcinée à 1000° C au four électrique pendant 1 heure!
- Réactif de Tashiro! - 1 partie de rouge de méthyle à 0,1 % dans l'alcool éthylique,
3 parties de vert de bromocrésol à 0,1 % dans l'alcool éthylique!

- Phénolphtaléine

1 % dans l'alcool éthylique à 30 %!

- ! Alliage Dewarda en poudre P.A.!
- ! Acide sulfurique N/70.
- ! Acide borique P.A. à 2 % dans l'eau!

Echantillons

Terre fine fraîchement prélevée et homogénéisée, conservant le plus possible son humidité d'origine!

Pour éviter l'évolution de NH_3 en NO_2 , on peut sécher rapidement à l'étuve à 50°.

Mode opératoire

Eviter d'opérer dans une atmosphère contenant des vapeurs ammoniacales ou nitreuses!

Peser 30 g de sol sec. Verser dans un erlenmeyer de 500 ml à col large ou dans une fiole cylindro-conique.

Ajouter 150 ml de chlorure de potassium N. Boucher et laisser en contact une heure en agitant régulièrement! Filtrer sur filtre blanc, 150 mm (sec)!

Recueillir 100 ml dans une fiole jaugée sèche (si les premières fractions passent troubles, repasser sur filtre). Ajouter $\frac{1}{2}$ ml de toluène en attendant la distillation!

Verser dans un ballon ou même un grand matras de 500 ml pouvant s'adapter à l'appareil à distiller (rincer la fiole jaugée)! Ajouter 3 g de phénolphthaléine et une mesure de magnésie calcinée (contenant environ 2 g), la solution se colore en rose! Adapter le ballon à l'appareil! Effectuer la distillation par entraînement de vapeur comme dans le cas de l'azote total! Recueillir l'ammoniaque distillée dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 20 ml d'acide borique et trois gouttes d'indicateur, distiller environ 80 ml (durée 10 mn)! Arrêter la distillation (fermer la vapeur). Rincer le tube de dégagement d'ammoniaque, enlever l'erlenmeyer ayant reçu le premier distillat et le remplacer par un autre contenant également de l'acide borique et du colorant!

Retirer le ballon de l'appareil, ajouter de l'eau froide (100 ml) et une mesure d'alliage Dewarda (300 mg)!

Adapter à nouveau le ballon à l'appareil, et rouvrir le circuit de vapeur! Distiller comme précédemment!

Eviter de chauffer trop fort pour que les mousses produites par le dégagement de l'hydrogène ne remontent pas dans le col du ballon!

Titrer le tétraborate d'ammonium formé par l'acide sulfurique N/70 jusqu'à virage de l'indicateur!

Calcul

$$1 \text{ ml } \text{SO}_4\text{H}_2 \frac{\text{N}}{70} = 0,2 \text{ mg N!}$$

rapporter en mg N pour 100 g de poids de terre utilisé, faire la correction d'humidité pour ramener à 100 g de terre séchée à l'étuve à 105°.

Remarque

Il faut que le dégagement d'hydrogène se poursuive pendant toute la distillation ; on peut avoir à rajouter une quantité plus importante d'alliage Dewarda (1 à 2 g)!

Dans le cas de sols calcaires, ajouter 1 goutte d'acide chlorhydrique dans la solution d'extrait pour éviter les pertes d'ammoniaque!

Dans de nombreux cas, le liquide d'extraction est constitué par du chlorure de calcium N, qui a l'avantage de flocculer les colloïdes et d'extraire peu d'humus!

Il faut connaître le degré d'hydratation exact de ce sel et au besoin doser le calcium de la solution!

Il est nécessaire de faire un blanc pour déterminer l'ammonium que ce sel peut contenir éventuellement!

Matériel spécial

- Erlenmeyers de 500 ml avec bouchons!
- Entonnoirs de 95 mm + filtres correspondants + supports,
- Ballons pyrex de 500 ml ou ballons Kjeldahl 500 ml,
- Appareil à distiller à entraînement de vapeur,
- Erlenmeyers de 250 ml,
- Burette de précision au 1/10 ml, ou burette à piston Metrohm!

BIBLIOGRAPHIE

GAUTHEYROU (J), GAUTHEYROU (M) - 1965 - Analyse des sols. Méthodes utilisées par le laboratoire du bureau des sols des Antilles (diffusion intérieure). Ronéo. Bureau des Sols des Antilles!

- DROUINEAU (G), GOUNY (P) - 1947 - Contribution à l'étude du dosage de l'azote nitrique par la méthode Dewarda. Ann. Agron. 2.
- LEFEVRE (G), HIRoux (G) - 1958 - Essai de bilan de la production d'azote minéral d'un sol en place. Ann. Agron. n° 1, pp. 23-50.
- LEFEVRE (G); HIRoux (G) - 1960 - Considération sur la minéralisation et l'utilisation des réserves azotées du sol. Ann. Agron. F211, n° 2, pp. 62-136.
- RICHARD (T.A); ATTOE (O.J), KOSKAL (S), TRUOG (E) - A chemical method for determining available soil nitrogen. Trans. 7 th. International Cong. Soil Sci. Madison, pp. 28-35.

B) DOSAGE DE L'AZOTE MINERAL PAR MICRODIFFUSION ET COLORIMETRIE

Méthode CONWAY - adaptée SUSINI

Principe

Une dissolution aqueuse légèrement alcaline contenant de l'ammoniaque libre, et exposée à l'air dans un vase large et sous une faible épaisseur, perd complètement son ammoniaque à la température ordinaire.

Le matériel utilisé est un erlenmeyer de 500 ml fermé par un bouchon percé dans lequel passe une tige de verre terminée par une boule de la dimension d'un pois.

Cette boule est trempée dans une solution d'acide sulfurique normal, qui fixe l'ammoniaque dégagée.

Cette solution est ensuite recueillie par lavage à l'eau et dosée colorimétriquement.

L'ammoniaque de la solution est diffusée directement, les nitrates sont diffusés après réduction en ammoniaque par l'alliage Dewarda.

Réactifs utilisés

- Réactif d'extraction = chlorure de potassium 0,5 N.
- Agent de fixation = acide sulfurique normal.
- Mélange alcalin de CONWAY :
 - ! potasse à 40 % dans l'eau !..... 1 partie,
 - ! carbonate de potassium saturé !.. 3 parties!
- Alliage DEWARDA (voir précédemment).

Mode opératoire

L'erlenmeyer et la boule de verre doivent être parfaitement propres (lavage au mélange sulfochromique et à l'eau).

Azote ammoniacal

On prélève 1 à 10 ml de l'extrait de sol par le chlorure de potassium (voir plus haut) et on verse dans l'erlenmeyer de 500 ml.

On rajoute 1,5 ml de mélange de Conway, ou simplement de carbonate de potassium dans le cas de liquide contenant des matières humiques.

On bouche le flacon après avoir trempé la boule de verre dans l'acide sulfurique N, on prend soin que la goutte ne puisse tomber, on agite et on laisse en repos 36 heures.

On débouche et avec un jet de pissette on fait passer tout le sulfate d'ammoniaque formé sur la boule dans une fiole jaugée de 25 ml. On obtient ainsi l'azote ammoniacal.

Azote nitrique

Dans le même erlenmeyer avec son contenu on ajoute 50 mg d'alliage Dewarda, 1 ml du mélange Conway, et on referme le flacon après avoir trempé la boule dans l'acide sulfurique normal. L'hydrogène dégagé peut faire sauter le bouchon, il faut fermer très énergiquement. Verser de l'eau sur les rebords du bouchon, et poser sur le bouchon un objet lourd, ou le caler à l'aide d'un support d'entonnoir. Après 48 heures de réduction et de diffusion on ouvre et on procède comme pour l'azote ammoniacal.

Titrage colorimétrique

Méthode automatique

Les solutions ammoniacales amenées en milieu sulfurique à 12,5 % peuvent être dosées automatiquement par l'autoanalyseur - comme dans le cas de l'azote total - on peut augmenter la sensibilité en utilisant de l'hypochlorite dilué au $\frac{1}{2}$ au lieu d'hypochlorite dilué $\frac{1}{25}$. On peut doser ainsi jusqu'à 0,2 ppm (ou χ ml) d'N dans la solution.

Il est possible de modifier le manifold pour obtenir des précisions plus grandes (augmenter la prise d'échantillon, la température, etc...).

Méthode manuelle

SUSINI préconise la méthode colorimétrique de LUBOCHINSKY-ZALTA (basée sur le principe de la réaction de BERTHELOT) qui permet de doser jusqu'à 0,02 % de NH_3 par ml de solution.

Réactifs

Phénate de sodium

- 5 g de phénol pur + 2,5 g de soude caustique amenés à 100 ml (diluer préalablement la soude, opérer à 30°)!

Phosphate disodique M/5

- phosphate disodique $12\text{H}_2\text{O}$ (P.M. 328,2). Peser 71,65 g dans 1 litre d'eau!

Nitroprussiate de sodium - $\frac{1}{2000}$ dans l'eau préparé extemporanément à partir d'une solution à $\frac{1}{100}$!

Hypochlorite de sodium à 4° chlorométrique français!

Conserver les solutions au réfrigérateur!

Mode opératoire

Dans la fiole de 25 ml contenant le rinçat on ajoute dans l'ordre :

- 2 ml de phénate de sodium!
- 2 ml de phosphate disodique.
- 0,5 ml de nitroprussiate de sodium!
- 2 ml d'hypochlorite de sodium!

Agiter après chaque réactif, compléter à 25 ml, laisser la coloration se développer 30 mn à l'obscurité! Cette coloration est stable 24 heures! La colorimétrie s'effectue à 6200 Å !

On compare à des solutions étalons de sulfate d'ammoniaque contenant de 0,5 à 5,5 % de NH_3 dans 25 ml!

Méthode de NESSLER

La méthode de NESSLER permet de doser de 0,2 % à 2 % de NH_3 par ml!

Réactifs

Dissoudre ensemble 45,5 g d'iodure mercurique et 35 g d'iodure de potassium dans un minimum d'eau.

Dissoudre 112 g de potasse dans environ 500 ml d'eau, après refroidissement mélanger les deux solutions ; compléter à 1 l.

Colorimétrie

Ajouter le réactif de Nessler à raison de 0,8 ml pour 25 ml. Compléter à 25 avec de l'eau. Colorimétrer à 4100 Å après une demi-heure.

Matériel spécial

- Erlenmeyer de 500 ml avec bouchon et tige de verre terminée par une boule de 5 mm Ø.
- Fioles jaugées de 25 ml.
- Colorimètre avec filtres 620 mμ et 410 mμ.



BIBLIOGRAPHIE

SUSINI (J), N'GANDGUI (C) - Contribution au dosage de l'azote minéral par micro-diffusion et colorimétrie. Cahiers de Pédologie ORSTOM, vol. II, fasc. 2 - 1964, pp. 57-71, bibl. 6 réf.

Dosage colorimétrique des nitrates

Principe

Le principe consiste à réduire les nitrates en nitrites par le sulfate d'hydrazine en milieu alcalin, en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur. (Il peut être utile de purifier préalablement la solution par passage à la résine H).

La réduction a lieu à 50° C et est complète à 90 % en 10 à 15 mn. Si la solution contient déjà des nitrites ceux-ci s'ajoutent au résultat et doivent être déterminés à part.

Réactifs

- Soude 1 N.
- Sulfate de cuivre SO_4Cu , 5 H_2O - 20 mg dans 1000 ml d'eau.
- Sulfate d'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ - 1,2 g dans 1000 ml d'eau.

- Réactif des nitrites (Griess).

A	acide p sulfanilique 1 g acétate de sodium 50 g	dissous dans 100 ml d'eau!
B	naphtylamine 0,1 g eau 95 ml	ajusté à 100 ml!

(acide acétique glacial 5 ml
) indifférent à l'acide
(chromique

Mélanger A et B

Gamme étalon

Solution mère N_2O_5 100 mg/litre!

Peser 187,04 mg de nitrate de potassium (NO_3K) sec! Dissoudre dans 1000 ml d'eau!

Solution à 5 mg/litre de N_2O_5 .

50 ml de solution mère à 100 mg/l. dans 1 l d'eau distillée!

Gamme étalon

de 0,05 à 5 mg litre en diluant de 1 à 100 avec de l'eau la solution à 5 mg/litre!

Mode opératoire

Dans une fiole jaugée de 50 ml, verser :

- ! étalon ou échantillon 20 ml,
- ! eau 5 ml.

Boucher. Mettre au bain-marie à 50° et après quelques minutes ajouter :

- ! Soude 1 N 1 ml,
- ! Solution de sulfate de cuivre 1 ml,
- ! Solution de sulfate d'hydrazine 1 ml.

Boucher. Laisser au bain-marie 50° pendant 15 mn. Placer dans un bain d'eau froide! Ajouter le réactif des nitrites (Griess) 1 ml,

" acide acétique glacial 10 ml,
compléter avec de l'eau jusqu'à 50 ml!

Laisser refroidir 15 mn.

Colorimétrie

Opérer à 530 m μ .

! Cuves de 5 cm pour des concentrations de 0,02 à 0,5 mg/litre de :
 N_2O_5 .

! Cuves de 1 cm pour des concentrations de 0,1 à 5 mg/litre de :
 N_2O_5 .

Pour des concentrations supérieures à 5 mg/litre diminuer la prise d'essai de l'échantillon.

Dosage des Nitrites

Opérer de la même façon sans réduction préalable au sulfate d'hydrazine.

Prélever 20 ml de prise d'essai, dans des fioles de 50 ml, ajouter directement le réactif des nitrites.

Solution mère de NO_2^- à 23 g par litre.

! Nitrite de sodium NO_2Na 0,345 g,
! Eau q.s. pour 1000 ml.

Gamme étalon NO_2^- de 0,045 à 0,92 mg/litre.

! 2 ml de solution mère dans 1 l : 0,46 mg/litre,
! pour 10 ml de solution dans 100 ml d'eau : 0,046 mg/litre,
! 4 ml de solution mère dans 1 l : 0,92 mg/litre.

Faire un blanc pour chaque dosage en remplaçant la prise d'essai par de l'eau distillée.

Cette méthode est faite pour des solutions très diluées mais peut servir pour des solutions plus concentrées.