

# DOSAGE SIMULTANÉ

## DE L'AZOTE AMMONIACAL ET NITRIQUE DANS LES SOLS.

### Contribution à l'étude de la dynamique de l'azote

par

J. GAUTHEYROU\* et M. GAUTHEYROU\*\*

#### SOMMAIRE

##### 1 - INTRODUCTION

##### 2 - FICHE TECHNIQUE

- 2.1 - Principe du dosage
- 2.2 - Schéma de la méthode
- 2.3 - Réactions
  - 2.3.1 - Dosage N.  $\text{NH}_4$
  - 2.3.2 - Dosage N.  $\text{NO}_3$
- 2.4 - Réactifs
- 2.5 - Appareillage
- 2.6 - Echantillon
- 2.7 - Mode opératoire
  - 2.7.1 - Détermination humidité
  - 2.7.2 - Extraction  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$
  - 2.7.3 - Dosage  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$
  - 2.7.4 - Expression des résultats
  - 2.7.5 - Schéma manifold  $\text{NH}_4 - \text{NO}_3$
  - 2.7.6 - Courbes obtenues

##### 3 - DISCUSSION DE LA METHODE

- 3.1 - Echantillonnage terrain et laboratoire
- 3.2 - Séchage et délai entre prélèvement et dosage
- 3.3 - Extraction
- 3.4 - Evolution des solutions pendant et après l'extraction

---

\* Chef du laboratoire du Bureau des Sols des Antilles

\*\* Chimiste au laboratoire du Bureau des Sols des Antilles.

*Ce travail a été effectué sous la direction scientifique de F. COLMET-DAAGE, Directeur de Recherches de l'O.R.S.T.O.M., Directeur du Bureau des Sols des Antilles.*

- 3.5 - Dosage chimique de  $\text{NH}_4^+$ 
  - 3.5.1 - Influence du pH
  - 3.5.2 - Influence de la concentration du phénol et de l'hypochlorite
  - 3.5.3 - Influence de l'addition des réactifs et des délais entre réactifs
  - 3.5.4 - Influence du temps et de la température, vitesse de formation du bleu d'indophénol
  - 3.5.5 - Influence de la longueur d'onde
  - 3.5.6 - Influence de la lumière sur le développement de la réaction
  - 3.5.7 - Influence de la dialyse
  - 3.5.8 - Interférences
  - 3.5.9 - Précision, sensibilité, test de reproductibilité.
- 3.6 - Dosage chimique de  $\text{NO}_3^-$ 
  - 3.6.1 - Influence du pH
  - 3.6.2 - Influence de l'ordre d'addition des réactifs et des délais entre réactifs
  - 3.6.3 - Influence de la température
  - 3.6.4 - Influence de la lumière sur le développement de la réaction
  - 3.6.5 - Interférences
  - 3.6.6 - Précision, sensibilité, test de reproductibilité

#### 4 - BIBLIOGRAPHIE

## 1 - INTRODUCTION

S'il est possible d'apprécier dans les sols cultivés et fertilisés les réserves en phosphore, potassium, calcium, magnésium, pouvant être rapidement mises à la disposition de la plante, grâce à des analyses saisonnières, il n'en est pas de même pour l'azote, en raison des variations considérables intervenant au cours de l'année sous l'influence des microorganismes. Ces variations sont fonction du climat (température, pluie, humidité relative), des façons culturales (aération, drainage), des propriétés physico-chimiques des sols et de la nature des plantes cultivées. (COLMET-DAAGE 1958-1960, SABEY 1959).

L'azote, en effet, existe sous des formes organiques relativement stables (acides humiques contenant 3 à 5 % d'azote par exemple), sous des formes organiques aisément minéralisables (acides aminés, hexosamines), ou sous des formes minérales (nitrates, nitrites et azote ammoniacal). On distinguera encore l'ammonium libre, faiblement lié, fortement lié et fixé non échangeable (ADAMS 1963-1964, BLANCHET 1963). Il semble que dans les sols recevant d'importantes quantités d'engrais minéraux azotés, ces dernières formes :  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  et azote organique aisément minéralisable, puissent, sous l'action de microorganismes spécifiques, passer de l'une à l'autre dans certaines conditions de micro-climat et ceci dans de très fortes proportions (COLMET-DAAGE 1958-1960, SABEY 1959).

L'azote apporté par les engrais peut être ainsi réorganisé sous forme microbienne et réapparaître sous forme minérale lorsque les conditions sont favorables.

Il est difficile de connaître la cinétique de ces transformations qui sont sous la dépendance, dans les conditions naturelles, de très nombreux facteurs. On peut chercher à déterminer périodiquement le niveau d'azote minéral ammoniacal et nitrique, résultante entre la formation de l'azote minéralisé et les pertes du sol en cet élément.

On ne peut connaître avec certitude les quantités et les formes d'azote mises à la disposition de la plante, mais lorsque les niveaux sont élevés, on peut être presque certain que l'alimentation azotée est suffisante ou parfois trop importante.

Il a été observé aux Antilles que, pour des sols de même type, sous un même climat et recevant les mêmes traitements, mais situés à quelques distances, les résultats sont comparables.

On peut donc, au moyen de déterminations effectuées chaque semaine dans des parcelles de référence, extrapoler les variations des niveaux d'azote à des surfaces importantes. Ceci permet, éventuellement, de remédier rapidement à des baisses d'azote minéral jugées trop fortes, soit à une époque donnée pour certaines plantes exigeant une bonne nutrition azotée à certaines périodes de leur cycle, soit tout au long du cycle pour celles qui semblent en avoir besoin durant toute leur végétation.

Pour le bananier, des variations trop brutales à certaines périodes de l'année pourraient être une des causes de mauvaise qualité. Pour la canne à sucre, des niveaux élevés d'azote minéral dans le sol pendant la période de maturation paraissent nuisibles à la formation des sucres, si l'humidité du sol est suffisante pour permettre l'absorption et une reprise de croissance de la plante.

L'automatisation des analyses permet d'améliorer :

- d'une part la qualité des résultats obtenus dans des délais très courts, en limitant les risques de transformation entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse ;
- d'autre part, de permettre la réalisation d'un plus grand nombre de déterminations journalières avec une surveillance réduite.

La présente étude a été réalisée sur quatre types de sols représentatifs en Guadeloupe :

- 1 vertisol à montmorillonite, saturé en calcium, pH d'environ 7,5 ;
- 1 sol à allophane contenant de la gibbsite (alumine libre), pH d'environ 4,5 ;
- 1 sol ferrallitique friable à kaolinite, acide et désaturé, pH d'environ 5,0 ;
- 1 ferrisol compact à kaolinite, pH d'environ 6,0.

Différents problèmes concernant l'échantillonnage, le séchage, l'évolution des solutions, etc. ont été étudiés à l'occasion de l'adaptation et de la mise au point des dosages.

## 2 - FICHE TECHNIQUE

### 2.1 - Principe du dosage

Sur un échantillon fraîchement prélevé, homogénéisé et conservant une humidité voisine du sol en place, on extrait l'azote  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  par une solution saline.

$\text{NH}_4^+$  est dosé sur l'extrait par colorimétrie (bleu d'indophénol) après complexation de  $\text{Ca}^{+2}$  par l'EDTA.

$\text{NO}_3^-$  est dosé simultanément par mesure de l'interférence des nitrates sur le dosage du rhénium<sup>+7</sup> par l' $\alpha$ -furildioxyde en milieu chlorhydrique, chlorure stanneux.

### 2.2 - Schéma de la méthode (appareillage)

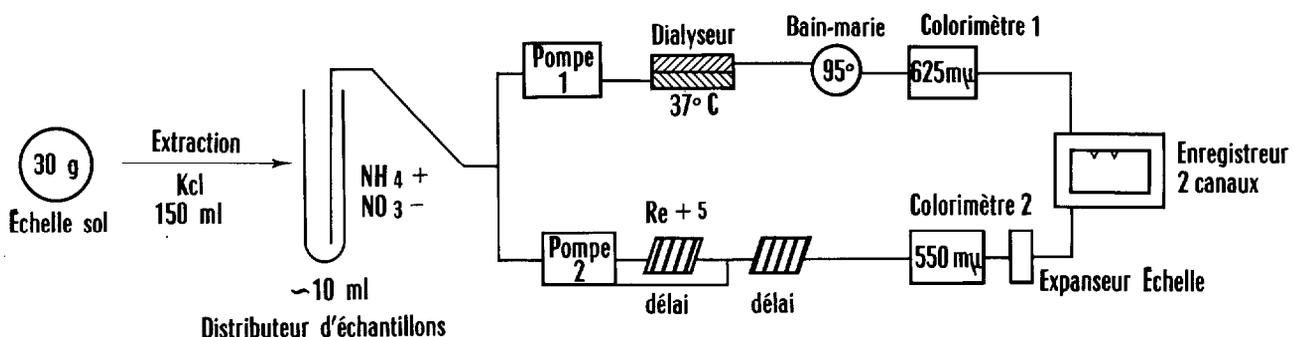


Fig 1 . Schéma de la méthode

La méthode est automatisée grâce au matériel Technicon.

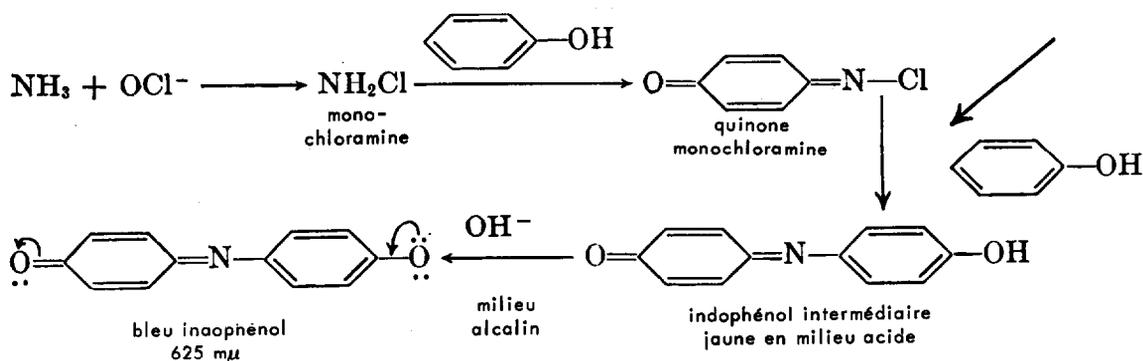
Un distributeur d'échantillons d'une capacité de 200 tubes est utilisé. Il permet un chargement unique, chaque jour. Le reste du matériel est décrit au chapitre "Appareillage".

En raison des grandes variations trouvées dans les sols, il serait intéressant de disposer d'une troisième pompe pouvant recevoir des manifolds réservés uniquement à la dilution automatique. (x 2, x 5, x 10).

## 2.3 - Réactions

### 2.3.1 - Dosage N.NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- D'après BOLLETER W.T., BUSHMAN G.I. et TIDWELL P.W. (1961), on peut écrire les réactions :

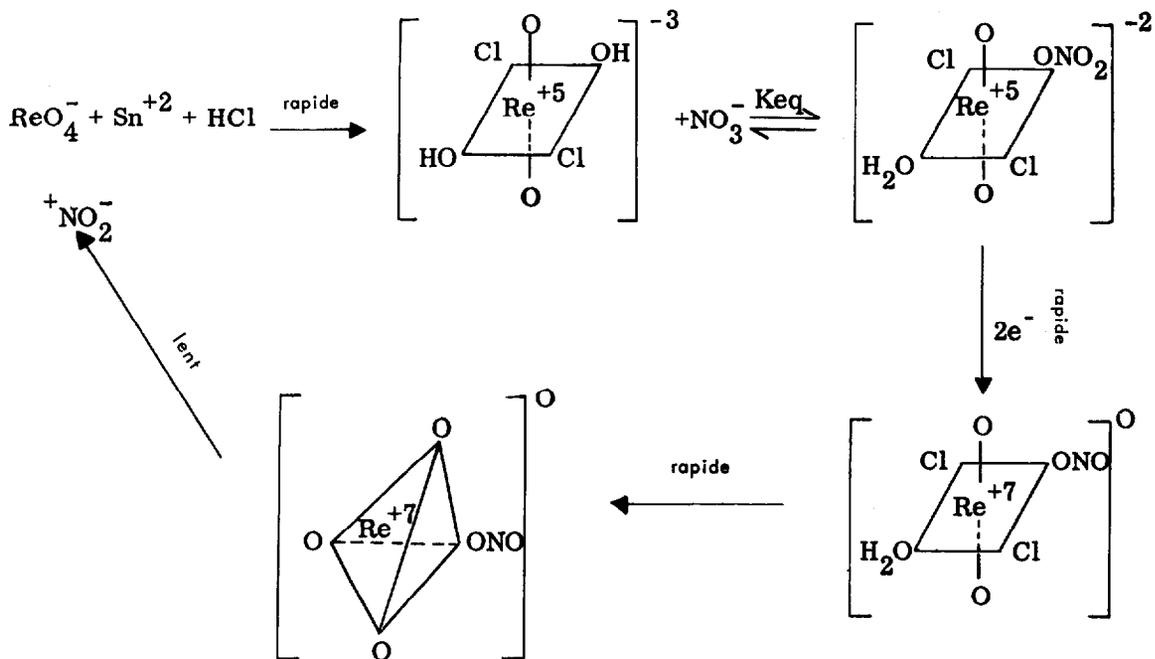


### 2.3.2 - Dosage N.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

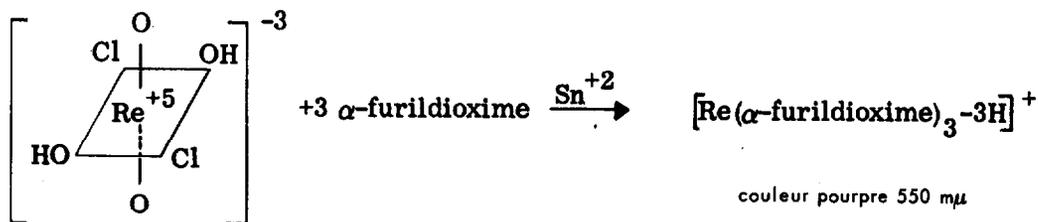
- D'après BLOOMFIELD (R.A.), GUYON (J.C.), MURMANN (R.K.) (1965), on peut admettre le schéma ci-dessous.

On pourra aussi consulter les travaux de MAUN (1950), MELOCHE (1957), BANERJEA (1963), FERGUSON (1964).

### 2.3.2.1 - Interférence $\text{NO}_3^-$



### 2.3.2.2 - Rhénium<sup>+5</sup> n'ayant pas réagi avec les nitrates



## 2.4 - Réactifs

L'eau permutée doit être exempte de traces de  $\text{NH}_4^+$ , utiliser une eau fraîchement permutée.

**Extraction** - CIK P.A. 0,5 N.

**Dosage  $\text{NH}_4^+$  - Solution de phénol sodique**

Phénol P.A.	25 g
Soude P.A.	0,1 g (1 pastille)
Eau q.s.p.	1 000 ml

(Conserver en flacon brun au réfrigérateur. Refaire chaque mois).

- **Solution tampon phosphate-hypochlorite de Na**

Phosphate disodique, 12 H <sub>2</sub> O P.A.	180 g
Soude P.A.	6 g
Eau q.s.p.	900 ml

Après dissolution, ajouter 55 ml de solution d'hypochlorite de Na P.A. à 10° chloro.

(Conserver en salle climatisée en flacon brun, le phosphate cristallisant au frigidaire. Refaire chaque mois).

- **Solution de nitroprussiate**

- **Solution-mère** - Solution aqueuse de nitroprussiate de Na P.A. à 10 % 1 partie

Acide acétique cristallisable P.A. 1 partie

(Conserver en flacon brun au réfrigérateur).

- **Solution d'utilisation**

5 ml de solution-mère de nitroprussiate  
jauger à 1 000 ml avec eau permutée

(A refaire chaque semaine).

- **EDTA P.A. M/100**

**Dosage NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Per rhénate de potassium P.A. à 0,005 %**

(Conserver en flacon brun au réfrigérateur).

- **Méthanol à 75 %**

Méthanol P.A.	3 parties
Eau	1 partie

- **Chlorure stanneux à 4,25 % dans CIH**

Peser 50 g de Cl<sub>2</sub>Sn, 2 H<sub>2</sub>O P.A.

Dissoudre dans 275 ml de CIH P.A. concentré

Amener à 1 l avec H<sub>2</sub>O

(Conserver en flacon brun à l'obscurité de préférence, avec une couche de 1 cm d'épaisseur d'huile de paraffine très pure, pour éviter l'oxydation à l'air).

- **α Furil dioxime**

Méthanol P.A.	500 ml
α Furil dioxime P.A.	1,750 g
Eau q.s.p.	1 000 ml

(Conserver au réfrigérateur. Refaire chaque semaine).

**Étalons de comparaison**

- **Solution-mère** de nitrate de NH<sub>4</sub> P.A. à 1 000 γ/ml de N(NH<sub>4</sub>) et N(NO<sub>3</sub>) préparée à partir du produit sec et pesé en boîte à tare à l'abri de l'humidité.

(Stocker au réfrigérateur et à l'obscurité).

- **Solution d'utilisation** à 100 γ/ml et 10 γ/ml. Préparer une gamme contenant 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 et 20,0 γ/ml de N.

Les solutions d'utilisation et les gammes doivent être préparées extemporanément.

## 2.5 - Appareillage

- Pesée sol** - 1 balance Top-loading, précision  $\pm 3$  mg.
- Extraction** - bouteilles canettes pyrex de 500 ml,  
- 1 distributeur de fraction Héron et Commartin de 150 ml avec réservoir de 50 l.
- Agitation** - 1 agitateur rotatif.
- Filtration** - entonnoirs de 75 mm de  $\varnothing$  et rampes de filtration,  
- tubes Technicon 30 ml pour distributeur d'échantillons grand modèle.
- Dosage  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{NO}_3^-$**  - Distributeur d'échantillons Technicon 200 places,  
- 2 pompes proportionnantes,  
- 1 dialyseur  $37^\circ\text{C}$ ,  
- 1 bain-marie  $95^\circ\text{C}$ ,  
- 3 bobines de délai normales 28 ml,  
- 2 colorimètres à cuve tubulaire 15 mm,  
- 1 enregistreur à 2 canaux,  
(1 expenseur d'échelle pour  $\text{NO}_3^-$ )

## 2.6 - Echantillon

Terre fine 2 mm fraîchement prélevée dans la zone 0-30 cm de profondeur, homogénéisée et conservant une humidité proche de l'humidité d'origine.

Pour les sols très argileux, on ne peut homogénéiser correctement l'échantillon qu'après un jour de séchage à l'air en couche mince (perte de plasticité).

## 2.7 - Mode opératoire

Toutes les opérations (pesée, extraction, dosages) doivent être effectuées dans une atmosphère exempte de vapeurs ammoniacales et nitriques.

### 2.7.1 - DÉTERMINATION DE L'HUMIDITÉ DE L'ÉCHANTILLON

Peser 10 g de sol humide homogénéisé dans des plateaux d'aluminium tarés au même poids. Sécher à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

### 2.7.2 - EXTRACTION DE $\text{NH}_4^+$ - $\text{NO}_3^-$

Peser 30 g de sol humide sur Mettler P. 120 dans une main en nickel.

Verser dans une bouteille Pyrex de 500 ml à col large.

Ajouter, au moyen d'un distributeur de fraction Héron et Commartin, 150 ml de CIK 0,5 N. Fermer et agiter pendant 30' à l'agitateur rotatif (40 t/mn).

Éliminer les premières fractions qui peuvent être légèrement troubles.

Recueillir 10 ml environ de filtrat limpide dans un tube Pyrex Technicon (pour distributeur d'échantillons grand modèle).

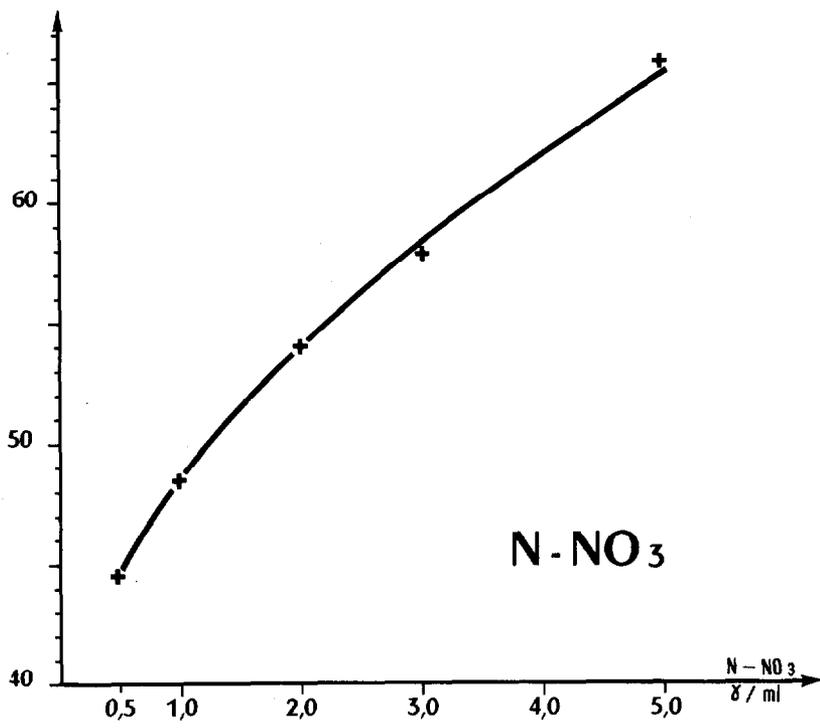


Figure 2

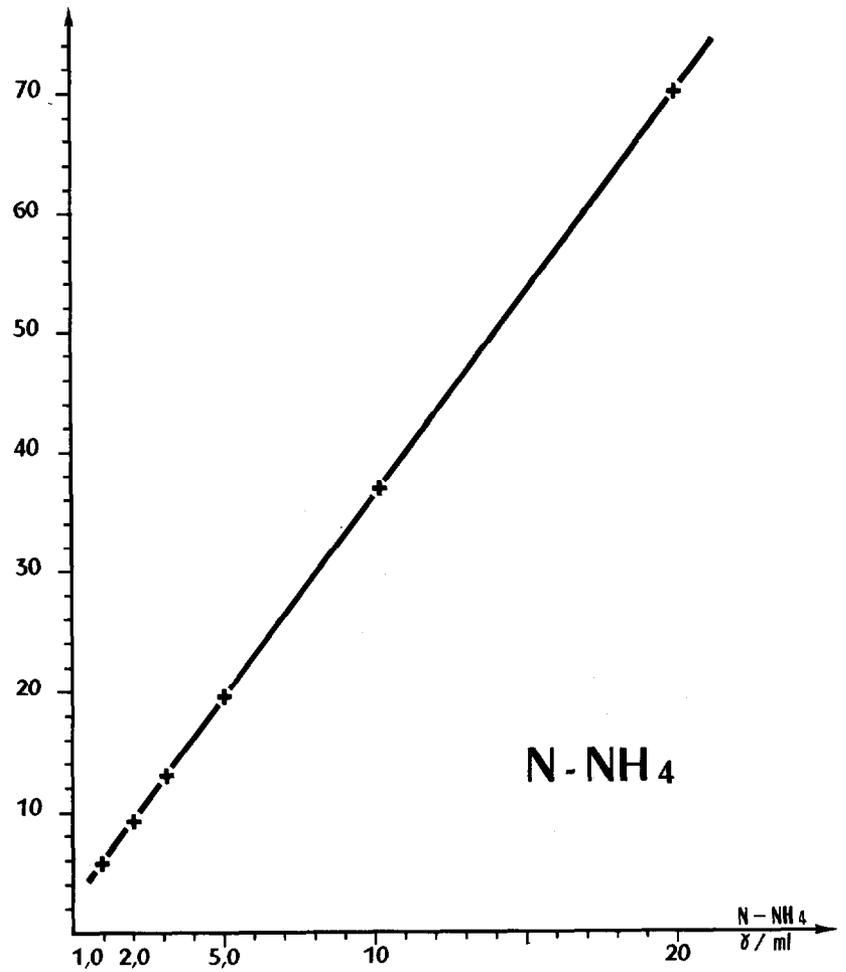


Figure 3

(Si le dosage doit être différé au lendemain, prélever 100 ml de filtrat dans une fiole jaugée. Ajouter 1 ml d'acide trichloracétique à 10%. Réaliser les standards dans les mêmes conditions et stocker à l'obscurité au réfrigérateur).

### 2.7.3 - DOSAGE TECHNICON AUTOANALYZER

Charger le distributeur d'échantillons. Mettre en place une gamme de standards mixtes  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$  + 1 blanc réactif, puis les échantillons, en intercalant un tube d'eau pour éviter la contamination éventuelle par un échantillon trop fort.

Inclure un standard 5  $\gamma$ /ml tous les dix échantillons qui permettra de contrôler la constance du dosage et faciliter le repérage dans les grandes séries.

Avec une série d'étalons + un blanc réactif en fin de plateau, une série de 80 échantillons représente 200 tubes.

(Le nouveau dispositif de prélèvement du distributeur grand modèle effectuant le rinçage intérieur et extérieur du tube permettrait d'éliminer le tube d'eau intermédiaire en augmentant le temps de rinçage entre les échantillons).

Régler la cadence à 48 échantillons/heure : 1'15" pour T.C.  
1'00 pour S.T.

La cadence utile est donc de 24 échantillons/heure.

### 2.7.4 - EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés en mg de  $\text{N}(\text{NH}_4^+)$  et de  $\text{N}(\text{NO}_3^-)$  pour 100 g de sol séché à 105°C.

### 2.7.5 - SCHÉMA MANIFOLD $\text{NH}_4^+$ - SCHÉMA MANIFOLD $\text{NO}_3^-$

Figures 4 et 5.

### 2.7.6 - COURBES OBTENUES

Figures 2, 3, 6, 7.

## 3 - DISCUSSION DE LA MÉTHODE

### 3.1 - Echantillonnage

#### 3.1.1 - ÉCHANTILLONNAGE TERRAIN

Des variations pouvant atteindre 30 à 40 % et plus peuvent se produire si on se limite à un seul carottage. Il est nécessaire d'effectuer sept ou huit carottages représentant 1 à 2 kg de sol humide.



### 3.1.2 - ÉCHANTILLONNAGE LABORATOIRE

L'échantillon est divisé finement par émiettage à la main, puis homogénéisé. L'analyse est effectuée sur une grosse prise (30 g) pour permettre l'application de la méthode à tous les types de sols de Guadeloupe dans des conditions de précision satisfaisantes.

	N°	N - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		mg % g	+ -		mg % g	+ -	
LAMENTIN	401	2.09	+ 13.9	v = 0.012 σ = ± 0.103 σ <sub>m</sub> = ± 0.036 valeur moyenne vraie P = 0.05 1.95 ± 0.083	4.96	+ 13.7	v = 0.012 σ = ± 0.11 σ <sub>m</sub> = ± 0.037 valeur moyenne vraie P = 0.05 4.82 ± 0.085
	402	1.85	- 10.1		4.71	- 11.3	
	403	1.92	- 3.1		4.71	- 11.3	
	501	1.90	- 5.1		4.73	- 9.3	
	502	2.13	+ 17.9		4.90	+ 7.7	
	503	1.87	- 8.1		5.00	+ 17.7	
	601	1.85	- 10.11		4.85	+ 2.7	
	602	1.90	- 5.1		4.75	- 7.3	
	603	2.05	+ 9.9		4.80	- 2.3	
	Σ	17.56			Erreur relative moyenne	43.41	
$\bar{x}$	1.95		± 4.25 %	4.82		± 1.76 %	

	N°	N - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		mg % g	+ -		mg % g	+ -	
LA DIGUE	401	1.71	- 3.5	v = 0.009 σ = ± 0.097 σ <sub>m</sub> = ± 0.032 valeur moyenne vraie P = 0.05 1.745 ± 0.074	2.52	- 7.4	v = 0.009 σ = ± 0.097 σ <sub>m</sub> = ± 0.032 valeur moyenne vraie P = 0.05 2.59 ± 0.075
	402	1.71	- 3.5		2.83	+ 23.6	
	403	1.91	+ 16.5		2.52	- 7.4	
	501	1.67	- 7.5		2.56	- 3.4	
	502	1.77	+ 2.5		2.56	- 3.4	
	503	1.66	- 8.5		2.56	- 3.4	
	601	1.90	+ 15.5		2.60	+ 0.6	
	602	1.65	- 9.5		2.55	- 4.4	
	603	1.73	- 1.5		2.65	+ 5.6	
	Σ	15.71			Erreur relative moyenne	23.35	
$\bar{x}$	1.74		± 4.29 %	2.59		± 2.89 %	

	N°	N - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		mg % g	+ -		mg % g	+ -	
ABYMES	401	1.39	+ 8.1	v = 0.004 σ = ± 0.061 σ <sub>m</sub> = ± 0.020 valeur moyenne vraie P = 0.05 1.30 ± 0.083	1.33	- 7.5	v = 0.020 σ = ± 0.143 σ <sub>m</sub> = ± 0.047 valeur moyenne vraie P = 0.05 1.40 ± 0.085
	402	1.33	+ 2.1		1.39	- 1.5	
	403	1.39	+ 8.1		1.30	- 10.5	
	501	1.28	- 2.9		1.40	- 0.5	
	502	1.31	+ 0.9		1.33	- 7.5	
	503	1.25	- 5.9		1.75	+ 34.5	
	601	1.20	- 10.9		1.30	- 10.5	
	602	1.30	- 0.9		1.35	- 5.5	
	603	1.33	+ 2.1		1.50	+ 9.5	
	Σ	11.78			Erreur relative moyenne	12.65	
$\bar{x}$	1.31		± 3.58 %	1.40		± 7.68 %	

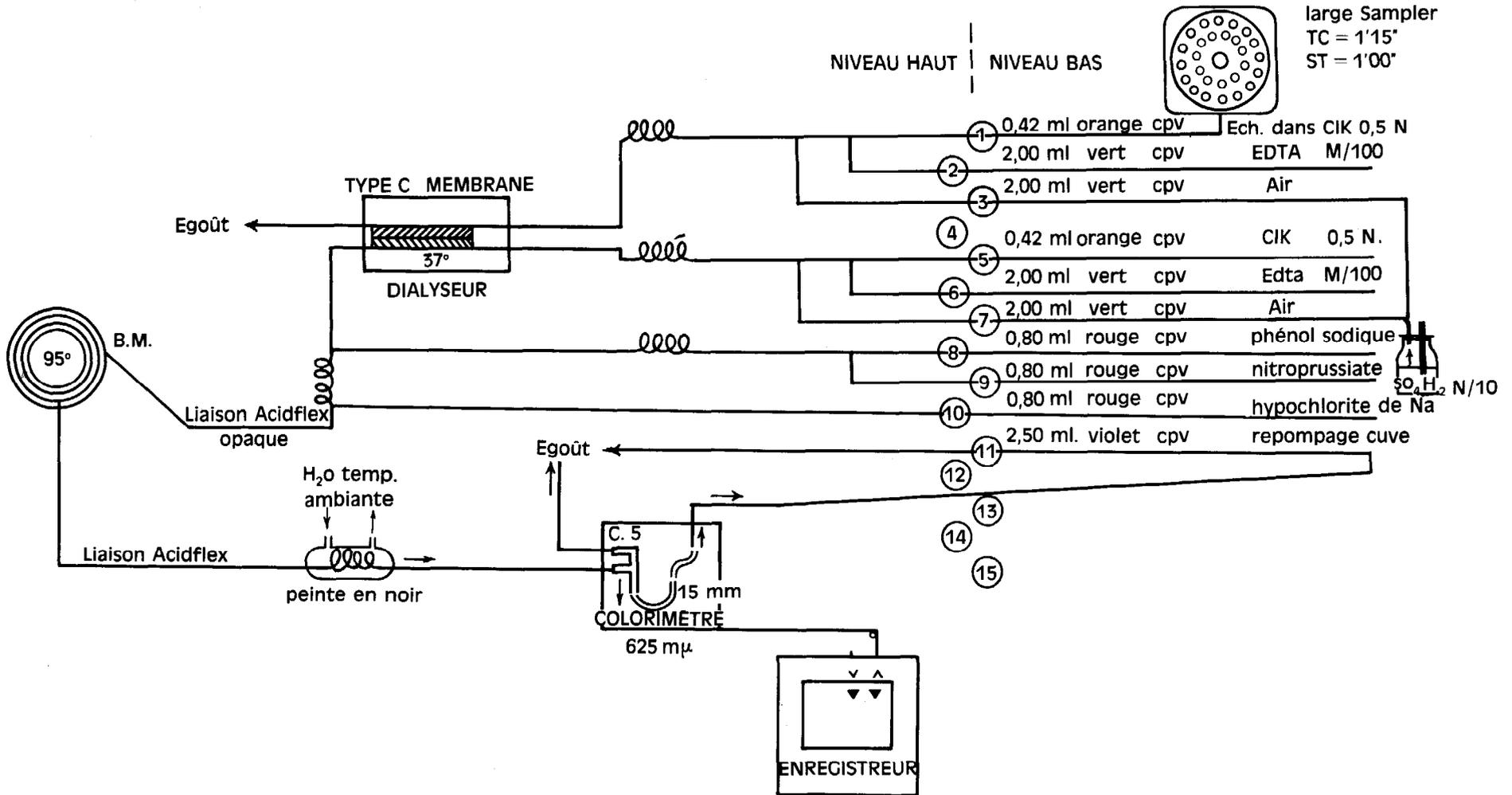
Manifold :  $\text{NH}_4$  Sols (janvier 1964)Concentration : 0,5 à 20  $\gamma$ /ml. N ( $\text{NH}_4$ )avec sol 30 g - 150 ml. CIK 0,5 N  $\rightarrow$  0 à 10 mg N -  $\text{NH}_4$  pour 100 g de sol.

Fig. 5 Manifold :  $\text{NH}_4$   
interposition 1 tube d'eau entre chaque échantillon

	N°	N - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		mg % g	+ -		mg % g	+ -	
BEAUPORT	401	1.67	+ 0.2	$v = 0.10$ $\sigma = \pm 0.102$ $\sigma_m = \pm 0.034$ valeur moyenne vraie $P = 0.05$ $1.67 \pm 0.078$ Erreur relative moyenne $\pm 4.67\%$	0.95	- 13.3	$v = 0.011$ $\sigma = \pm 0.107$ $\sigma_m = \pm 0.036$ valeur moyenne vraie $P = 0.05$ $1.083 \pm 0.083$ Erreur relative moyenne $\pm 7.66\%$
	402	1.60	- 8.8		1.25	+ 16.7	
	403	1.85	+ 18.2		0.95	- 13.3	
	501	1.60	- 6.8		1.11	+ 2.7	
	502	1.71	+ 4.2		1.20	+ 11.7	
	503	1.54	- 12.8		1.11	+ 2.7	
	601	1.60	- 6.8		1.15	+ 6.7	
	602	1.80	+ 13.2		1.00	- 8.3	
	603	1.64	- 2.8		1.05	- 3.3	
		$\Sigma$	15.01			9.75	
	$\bar{x}$	1.67		1.08			

Ces résultats montrent que l'échantillonnage pour l'azote dans les sols à allophanes est plus délicat, en raison sans doute d'une activité microbienne intense, des pertes d'eau importantes lors de la détermination de l'humidité à 105°C (pour la correction des résultats), le temps de séchage et la température influant fortement.

### 3.2 - Séchage et délai entre prélèvement et dosage

Certains sols argileux ne peuvent être divisés et homogénéisés dans leur humidité naturelle, en raison de leur plasticité. Il est donc nécessaire de les dessécher légèrement pour permettre une homogénéisation correcte de l'échantillon en vue de l'analyse. L'évolution de l'azote étant sous la dépendance directe de phénomènes microbiens complexes, cette dessiccation entraîne des modifications sur le niveau NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> trouvé.

La désamination des acides aminés par voie biologique conduit, soit à la formation d'acide-alcool et à une libération de NH<sub>3</sub>, soit, si un phénomène de déshydratation se produit, à des acides éthyléniques + NH<sub>3</sub>, soit enfin, en milieu oxydant, à des acides-cétone + NH<sub>3</sub>. Ce NH<sub>3</sub> peut venir surcharger le niveau initial du sol.

En Guadeloupe, la teneur des sols en nitrite est en général suffisamment peu élevée pour autoriser l'analyste à les négliger, eu égard aux problèmes d'échantillonnage ; mais, dans les sols hydromorphes, où le niveau de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> peut être notable, on risque de trouver un taux de nitrates trop élevé par oxydation, lors du séchage, des nitrites en nitrates.

La stérilisation effective du milieu est pratiquement impossible dans les conditions de prélèvements (points distants de 60 km du laboratoire par exemple). Les essais menés avec le toluène ont donné des résultats peu encourageants.

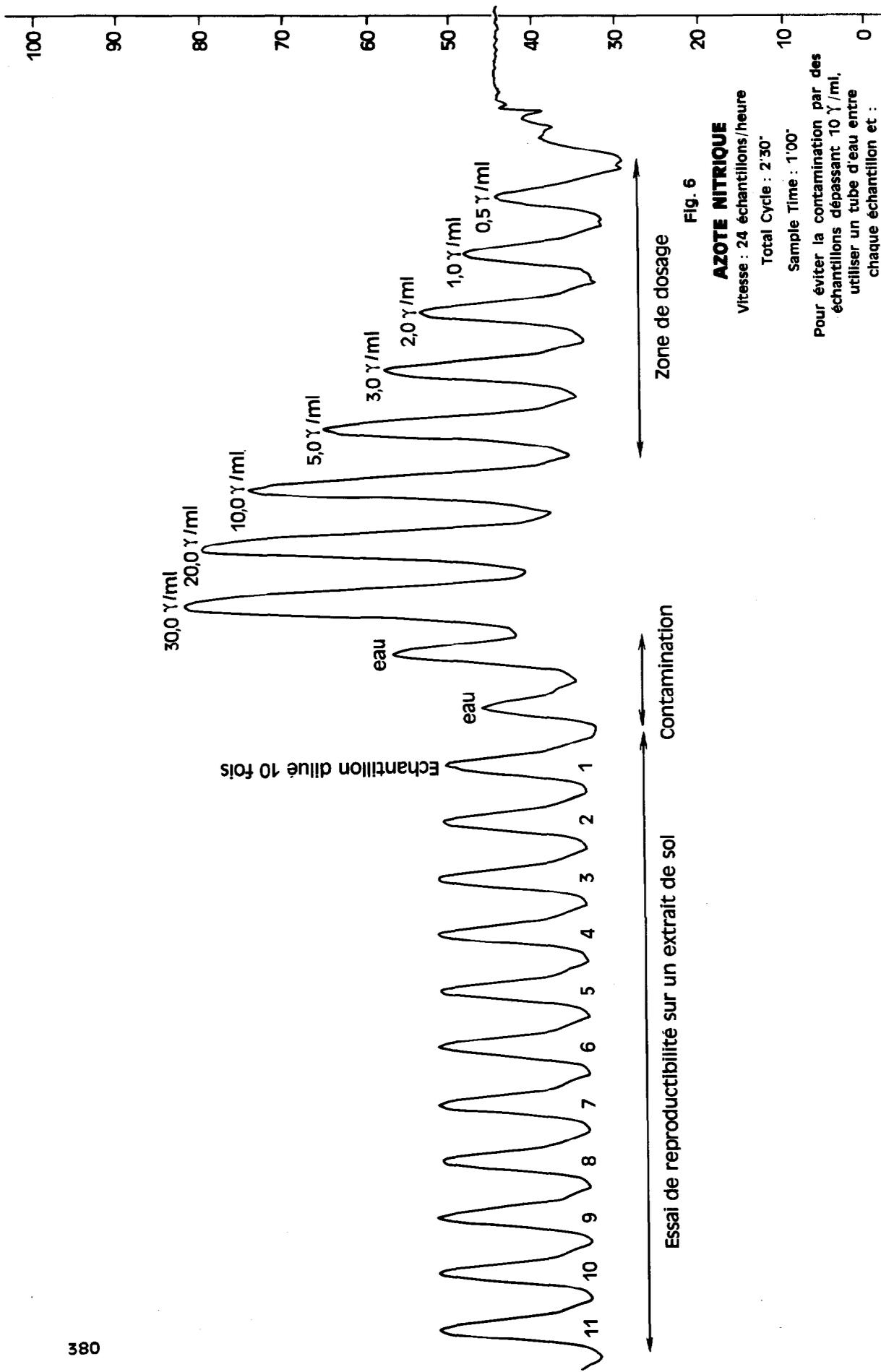


Fig. 6

**AZOTE NITRIQUE**

Vitesse : 24 échantillons/heure

Total Cycle : 2'30"

Sample Time : 1'00"

Pour éviter la contamination par des échantillons dépassant 10 γ/ml, utiliser un tube d'eau entre chaque échantillon et :

Vitesse : 48 éch./h

Total Cycle : 1'15"

Sample Time : 1'00"

Résultats pour  $N-NH_4^+$  en mg pour 100 g

Sol	Sol frais humide	Sol frais séché à 45°C *	Séchage à l'air 2 jours	Séchage à l'air 4 jours	Sol humide avec toluène 2 jours
Lamentin	1.13	1.59	1.95	2.03	1.67
Digue	1.42	1.68	1.74	2.60	2.00
Abymes	1.10	1.59	1.31	1.79	1.55
Beauport	1.37	1.56	1.67	1.95	1.58

Résultats pour  $N-NO_3^-$  en mg pour 100 g

Sol	Sol frais humide	Sol frais séché à 45°C	Séchage à l'air 2 jours	Séchage à l'air 4 jours	Sol humide avec toluène 2 jours
Lamentin	4.68	4.49	4.82	4.85	5.12
Digue	2.58	2.60	2.59	3.20	2.88
Abymes	1.21	1.44	1.46	1.55	1.82
Beauport	1.09	1.08	1.08	1.21	1.60

Tous les résultats sont rapportés au sol séché à 105°C et sont la moyenne de dix déterminations.

Comme on peut le voir dans ces deux tableaux, le dosage doit être effectué le plus tôt possible après le prélèvement, particulièrement en ce qui concerne l'ammonium.

Cependant, si l'on veut obtenir une homogénéisation correcte, on a tout intérêt à laisser l'échantillon perdre sa plasticité, sous réserve d'opérer toujours dans les mêmes conditions.

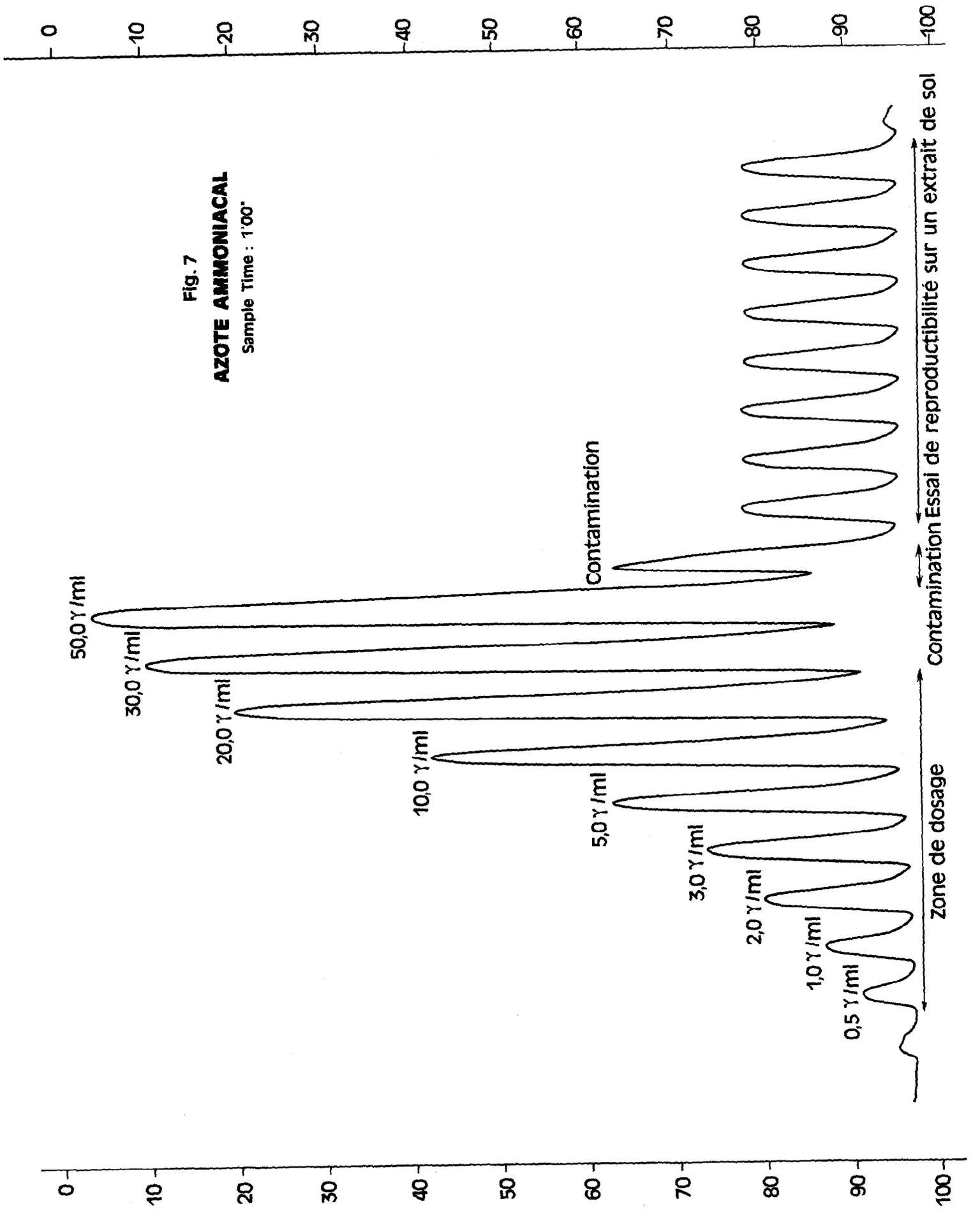
### 3.3 - Extraction

Le sol est un milieu complexe et le choix du réactif d'extraction présente une grande importance.

L'extraction est effectuée, soit par des sels comme le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le sulfate de sodium, soit par des acides dilués comme l'acide sulfurique 0,25 N (RICHARD, 1960), l'acide sulfurique 2 N à pH 2 (MARGEZEWKA, 1961) ou l'acide chlorhydrique 0,05 N (MAJBORODA, 1961), soit en milieu tamponné comme acide chlorhydrique + chlorure de potassium à pH 1 (STOJANOVIC, 1960), ou acétate de sodium + acide acétique à pH 4,8 (STOJANOVIC, 1960), ou encore sulfate de potassium + acide sulfurique (BREMNER, 1955), soit enfin en présence de produits destinés à réduire l'activité microbienne et à éviter ainsi une évolution des diverses formes d'azote entre prélèvement et analyse : acide chlorhydrique 0,05 N + toluène (MAJBORODA, 1961), sulfate de sodium N + sulfate de cuivre 0,02 N (LEWIS, 1961).

Pour les sols acides, on utilise indifféremment l'une ou l'autre de ces extractions.

\* Séchage en 3 heures en couche mince en étuve ventilée. Le séchage en sac par cette méthode donne des résultats très forts, le sol se trouvant dans des conditions d'incubation stimulant le processus microbien.



Pour les sols alcalins, seules les extractions acides peuvent être retenues, en raison des pertes de nitrates pendant l'analyse, le pH des extraits étant supérieur à 7 (MAJBORODA, 1961).

Nous avons finalement adopté l'extraction au ClK 0,5 N en raison, d'une part de la pureté de ce sel qui, même dans le produit dit "pur" donne des blancs très faibles, d'autre part du pH légèrement acide de ses solutions, et de son inertie vis-à-vis des protéines et acides aminés dans les normes du dosage.

ClK ne peut extraire l'azote volatilisé sous forme de  $\text{NH}_3$  par suite de phénomènes de diffusion, l'azote minéral neutralisé par les microorganismes (DOMMERGUES, 1962), les formes de  $\text{NH}_4$  rétrogradées ou fixées (McINTOSH 1962, MOGILEYKIWA 1964, DHARIVAL 1958), peu utilisables par les plantes.

En sol alcalin, l'extraction de N est imparfaite (MAJBORODA, 1961) et l'on risque des pertes si l'extrait de sol est alcalin

L'extraction par KCl entraîne  $\text{NH}_4^+$  libre et faiblement lié,  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$ , enfin, malheureusement, des formes organiques de N (protéines, acides aminés libres, sucres aminés) pouvant représenter près de 40 % de l'azote total (KONONOVA, 1961).

KONONOVA (1961) divise approximativement cet azote organique soluble en :

N aminé .....	10 %
N mono amino-acides ..	28 %
N diamino-acides .....	5 %

Les autres amino-acides sont dans les sols à l'état de traces ainsi que les sucres aminés : galacto-amine, glucosamine et n acétyl glucosamine.

Dans les sols, 17 acides aminés ont été identifiés (GROV 1963, WALDROW 1962).

L'urée est très rapidement remaniée dans les sols par les microorganismes. On verra au chapitre "Interférences" l'influence de ces différents composés sur le dosage de l'ammonium par néo-formation.

### 3.4 - Evolution des solutions pendant et après l'extraction

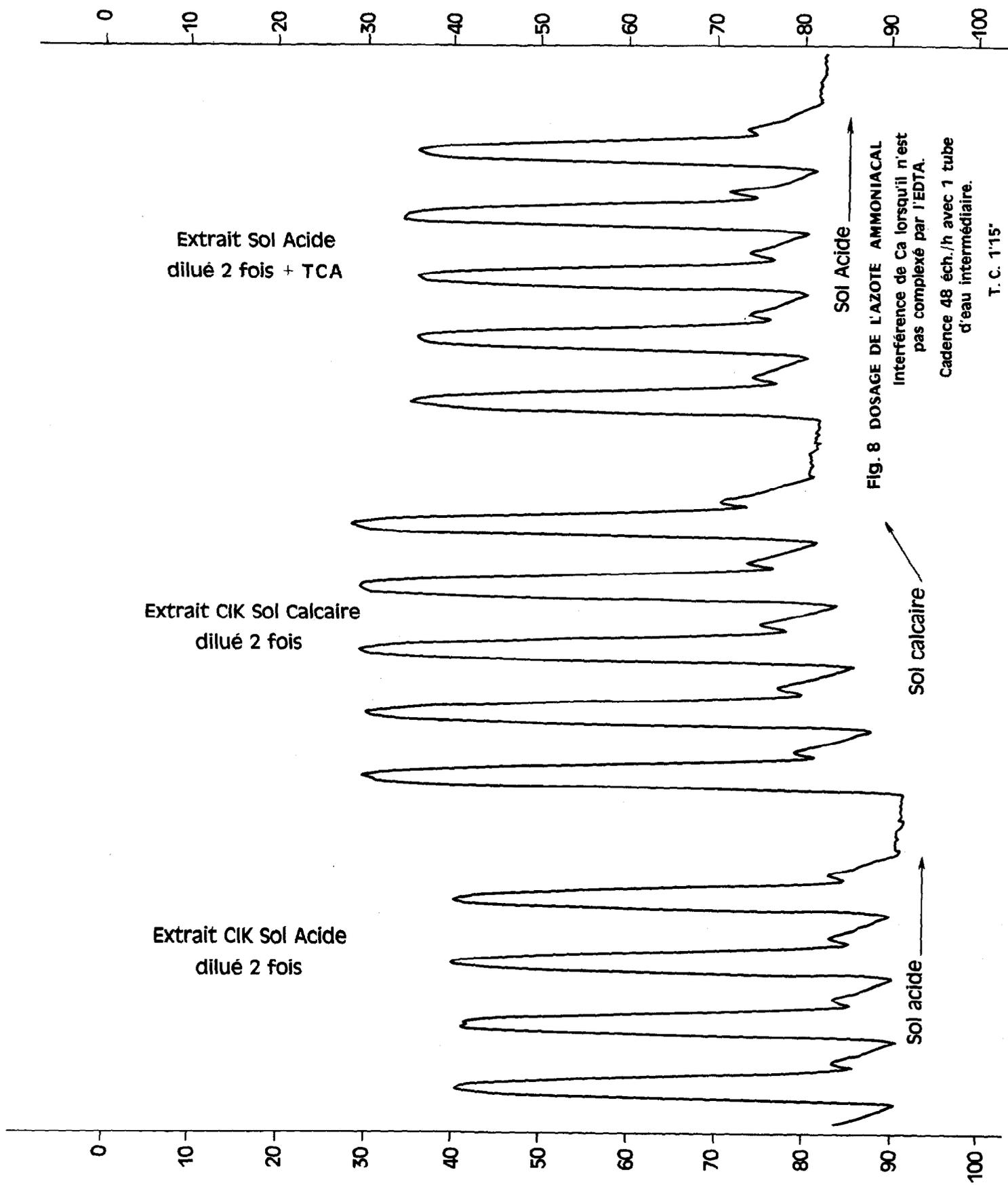
Le temps de contact sol-liquide d'extraction a été limité à 30'. Les travaux de DANNEYSKIS (1961) semblent infirmer les méthodes d'extraction par contact prolongé en raison de l'hydrolyse partielle des substances azotées organiques, provoquée, même en milieu toluène, par les amidases accumulées dans le sol.

Si le dosage ne peut être effectué dans les deux heures qui suivent l'extraction, les modifications intervenues sous l'influence des microorganismes dans les diverses formes d'azote entre le début de l'extraction et le dosage peuvent être non négligeables.

La stabilisation peut être alors effectuée en ajoutant 1 ml de solution d'acide trichloracétique à 10 % à 100 ml d'extrait, et en stockant à l'obscurité (soit en réfrigérateur, soit en mettant le couvercle opaque du distributeur d'échantillons grand modèle).

L'acide trichloracétique assure la précipitation des protéines qui auraient pu être entraînées et possède un pouvoir bactéricide non négligeable.

Les solutions ne doivent pas être conservées à la lumière du jour intense. En effet, si la lumière émise par les tubes fluorescents dans l'éclairage normal d'un laboratoire est sans influence, il n'en est pas de même pour la lumière solaire qui peut provoquer une photolyse des amines (AMOUROUX, 1961) et des aminoacides dont l'effet peut être non négligeable si l'insolation est prolongée. L'élévation de température d'autre part, due à cette exposition, peut accélérer les phénomènes d'hydrolyse.



**Fig. 8 DOSAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL**  
 Interférence de Ca lorsqu'il n'est pas complexé par l'EDTA.  
 Cadence 48 éch./h avec 1 tube d'eau intermédiaire.

T. C. 1'15"

### 3.5 - Dosage chimique de $\text{NH}_4^+$

De très nombreux auteurs ont démontré les possibilités du dosage dont BERTHELOT en 1859 a donné le principe.

Des modifications ont été apportées pour améliorer la reproductibilité, la précision, la sensibilité de la réaction et l'adapter à des cas particuliers.

On peut signaler rapidement :

- l'emploi de catalyseurs (nitroprussiate de K) (LOBOCHINSKY 1954, MAUN 1963, LIEMAN 1964, ASSOUS 1960, SUSINI 1964), sel manganéux (Von BÖHNSTEDT, 1958), acétone (ROSKAW 1964) ;
- l'extraction par solvant (KAPLIN 1961, KULENOK 1961) ;
- l'utilisation de cuves plus larges (BOLLETER, 1961).

La réaction est influencée par de nombreux facteurs :

#### 3.5.1 - INFLUENCE DU pH

La réaction doit s'effectuer à un pH constant. L'emploi d'un tampon est donc nécessaire.

La présence d'acides aminés oblige à choisir un pH relativement bas, l'hydrolyse de ces composés étant sensible au-dessus de pH 11 (ASSOUS, 1960), ou au-dessous de pH 5 (WEARNE, 1963).

Le développement correct de la réaction ne se fait qu'au-dessus de pH 9,5 (ASSOUS, 1960).

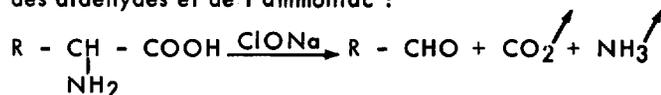
Nous avons donc adopté le pH de 10 choisi par le mode opératoire de ASSOUS et qui donne de bons résultats. Le pH de 11-12 généralement conseillé (LOGSON, 1960) donne lieu, avec le chauffage au bain-marie à 95°C, à des surcharges par les acides aminés.

#### 3.5.2 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHÉNOL-HYPOCHLORITE DE Na

La teneur en  $\text{ClO}^-$  doit être parfaitement connue et voisine de 0,5° chloro. Il est donc nécessaire d'effectuer le dosage par iodométrie par exemple. Une teneur dépassant 1° chloro amène de graves erreurs :

par exemple :

- attaque des composés azotés organiques qui peuvent perdre leur groupe NH pour donner des aldéhydes et de l'ammoniac :



- chlorination du phénol qui entraîne une perte d'hypochlorite et provoque l'apparition de phénols chlorés insolubles.

Au contraire, si la teneur en  $\text{ClONa}$  est inférieure à 0,2° chloro, la coloration se développe mal et irrégulièrement.

Dans les sols hydromorphes riches en nitrites, ceux-ci peuvent aggraver l'erreur en consommant du  $\text{OCI}^-$  :



Certains auteurs préfèrent à l'hypochlorite de Na l'hypochlorite de Ca (LOGSON, 1960), ou encore l'hypobromite considéré comme plus stable (KAPLIN 1961, KULENOK 1961, SMONKE 1964) ou le chloramine T (STEGEMANN, 1962) ou l'eau de chlore (BOLLETER, 1961). De même le phénol a été remplacé par le thymol (ROSKAW 1964, KULENOK 1961) et l' $\alpha$  naphтол (MORITA, 1963).

### 3.5.3 - INFLUENCE DE L'ORDRE D'ADDITION DES RÉACTIFS ET DES DÉLAIS ENTRE LES RÉACTIFS

Il est nécessaire de complexer le calcium par l'EDTA au moment de la dialyse et de n'ajouter les autres réactifs qu'ensuite. Si on opère sur un sol contenant du magnésium (+ de 4 à 5 mé % g) on utilisera le CDTA (cyclo hexyl-trans 1,2 - diamino tétracetic acid).

L'addition au début de la dialyse permet une complexation complète avant l'arrivée du premier réactif.

KCl est ajouté en contre-dialyse pour équilibrer le KCl introduit avec l'échantillon.

Il faut ensuite ajouter le phénol alcalin et le nitroprussiate de préférence. L'addition de phénol alcalin peut être critiquable, car on pourrait craindre des pertes de  $\text{NH}_4$  si on opérait manuellement. Dans le système Technicon, le dégagement éventuel de  $\text{NH}_3$  se limite aux bulles d'air de sectionnement de la veine liquide. Une bobine de mélange simple permet l'homogénéisation des réactifs et l'addition de ClONa en milieu tampon dans un délai réduit. Le système offre donc toute garantie.

BOLLETER (1961) et WEARNE (1963) qui utilisent de l'eau de chlore conseillent au contraire d'ajouter ce réactif le premier. MANN (1963) a noté, par contre, dans le cas de l'hypochlorite une diminution de l'absorption si l'hypochlorite est ajouté avant le phénol et le catalyseur.

### 3.5.4 - INFLUENCE DU TEMPS : VITESSE DE FORMATION DU BLEU D'INDOPHÉNOL. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La réaction demande, à froid, près de 30' pour arriver à son maximum. La stabilité de la coloration est au moins de douze heures.

Par chauffage à  $95^\circ\text{C}$ , le maximum est atteint en douze minutes environ, pour le mode opératoire utilisé. Un refroidissement ménagé est effectué à la sortie du bain-marie et la température de la solution ramenée à l'ambiante dans une bobine à réfrigérant ( $25^\circ\text{C}$ ). Un refroidissement plus énergique n'est pas conseillé, car il pourrait entraîner quelques irrégularités dans les dosages et d'autre part des condensations sur la cuve pourraient perturber les mesures.

Un chauffage trop prolongé amènerait une décroissance de l'intensité (il faut signaler que le temps préconisé par BOLLETER (1961) pour le dosage est de 5' seulement par sa technique).

### 3.5.5 - INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE

Le dosage est effectué à  $625\text{ m}\mu$ . Les différents chercheurs ont trouvé des maxima d'absorption en milieu NaOH variant selon les techniques de  $610$  à  $650\text{ m}\mu$ . L'utilisation de solvants organiques pour extraire le bleu d'indophénol modifie la bande de mesure ( $495$  à  $530\text{ m}\mu$  suivant le solvant). On respectera donc rigoureusement le mode opératoire.

### 3.5.6 - INFLUENCE DE LA LUMIÈRE SUR LE DÉVELOPPEMENT DE LA RÉACTION

Le circuit est réalisé avec le tube de liaison tygon classique, et les bobines ne sont pas protégées de la lumière, l'éclairage de la salle climatisée étant réalisé par tubes fluorescents.

Cependant, si l'appareil doit fonctionner dans un laboratoire recevant la lumière du jour intense et même le soleil, il faudrait réaliser le circuit en tube acidflex pour éviter une diminution de la densité optique.

Celle-ci peut atteindre 8% en 1 heure (TETLOW, 1964).

### 3.5.7 - INFLUENCE DE LA DIALYSE

La membrane Cuprophan, bien que permettant une dialyse rapide et à un taux convenable, est suffisamment fine pour arrêter les grosses molécules de protéines ou d'acides humiques qui risqueraient de surcharger les résultats en azote dans le cas des holoprotéides (les holoprotéides libèrent à l'hydrolyse des acides aminés et de l'ammoniac).

Les réactifs de dialyse et de contre-dialyse sont identiques et non corrosifs, ce qui permet d'utiliser la membrane C jusqu'à trois mois sans modifications significatives du taux de dialyse.

La membrane est nettoyée chaque semaine par pompage de 10 ml d'hydropharma à 60 g/l.

### 3.5.8 - INTERFÉRENCES

- **Ca<sup>+2</sup>** Dans les sols présentant un taux de calcium échangeable supérieur à 4 mé % g, il est nécessaire de complexer par l'EDTA. Comme c'est le cas de la plupart des sols de Guadeloupe, on opérera systématiquement cette chélation, sinon on décèlerait rapidement un déplacement de la ligne de base (courbe 8).

- **Mg<sup>+2</sup>** Les sols magnésiens n'existent pratiquement pas en Guadeloupe. Mais, en Martinique, on trouve des sols ayant jusqu'à 40 mé % g de Mg. La complexation par le CDTA serait obligatoire, mais les essais n'ont pas encore été effectués pour de telles quantités. L'élimination de Mg ou la fixation et l'éluion sélective de NH<sub>4</sub> par résine est à l'étude.

- **Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>**

n'interfèrent pas significativement dans les extraits des différents sols testés.

- **Al<sup>+3</sup>** Peut donner une interférence négative si le sol contient un taux élevé d'aluminium échangeable.

- **les grosses molécules d'humus** sont éliminées à la dialyse.

- **les acides aminés** Les essais ont été effectués avec des solutions de ClK 0.5 N d'acides aminés (I) très purs NBCo.

- une série d'essais a été effectuée avec 8 mono acides (à la dose chacun de 0.3 g/ml.) L'interférence est pratiquement nulle avec des solutions fraîchement préparées. Avec des solutions préparées depuis huit jours et conservées à la lumière à 25°C, l'interférence n'est plus négligeable par suite de néoformation de NH<sub>4</sub> sous l'influence de microorganismes.

- les essais menés avec les autres formes d'acides aminés ont donné les mêmes résultats.

Ces essais, s'ils montrent que les acides aminés aux doses trouvées dans les sols n'ont pas d'influence sur le dosage, prouvent cependant l'intérêt de ne pas stocker trop longtemps des extraits de sols à la lumière et à une température ambiante assez élevée (25 à 30°C).

- **toluène** Le toluène que l'on ajoute souvent aux sols pour réduire l'activité microbienne n'interfère pas sur le dosage à la dose de 1 ml pour 100 ml d'extrait.

- **acide trichloracétique** Ajouté pour la stabilisation des extraits, il n'interfère pas sur le dosage à la dose de 1 ml pour 100 ml d'extrait.

### 3.5.9 - PRÉCISION : SENSIBILITÉ

Le seuil de réponse est d'environ 0.1 γ/ml de N-NH<sub>4</sub>. On peut déceler des différences pouvant atteindre 0.05 γ/ml.

## TEST DE REPRODUCTIBILITÉ

Avec surcharge N-NH<sub>4</sub> : sur un extrait de sol dosé préalablement après dilution de deux fois par CLK, on ajoute une quantité de NH<sub>4</sub>-NO<sub>3</sub> correspondant à 2 γ/ml de N-NH<sub>4</sub>. Ceux-ci sont retrouvés avec une précision de  $\pm 0.8\%$ .

### 3.6 - Dosage chimique des nitrates

Le dosage des nitrates est très sensible, puisqu'il ne peut s'effectuer que sur des échantillons contenant de 0 à 5 γ/ml de N-NO<sub>3</sub>, ce qui représente, par la méthode utilisée, une teneur de 0 à 2,5 mg pour 100 g de sol.

Il est donc souvent nécessaire de procéder à des dilutions au moyen d'un petit manifold, ajouté, si besoin est, au manifold NO<sub>3</sub> (x2, x5, x10) selon les zones de dosage.

L'interférence donne une amplitude sur le papier enregistreur assez faible. Il y a donc intérêt à utiliser un expanseur d'échelle pour améliorer la précision de la lecture.

Si l'on n'utilise pas de dilution automatique, les courbes obtenues sont mieux marquées, la ligne de base s'abaissant lors du rinçage par l'air, le rhénium étant moins dilué à cet instant.

#### 3.6.1 - INFLUENCE du pH

Le pH doit être nettement acide et affecte le développement de la coloration lors de l'addition de l' $\alpha$ -furyl dioxime. Un excès de HCl amène une diminution de l'interférence de NO<sub>3</sub>. On consultera les travaux de BLOOMFIELD (1965) qui étudie en détail les divers facteurs régissant la méthode.

#### 3.6.2 - INFLUENCE DE L'ORDRE D'ADDITION DES RÉACTIFS ET DES DÉLAIS ENTRE LES RÉACTIFS

Le méthanol (pouvant être remplacé par l'éthanol) est ajouté le premier à l'échantillon. De cette manière les composés aminés organiques sont insolubilisés. Le méthanol permet à l'interférence d'atteindre son maximum. Le perRhénate est ensuite mélangé, puis le chlorure stanneux en milieu très acide. Un délai de dix minutes est nécessaire au développement de l'interférence NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

L' $\alpha$ -furyl dioxime est ajouté en dernier et la réaction est dosable au bout de cinq minutes. La coloration maximum n'est atteinte qu'au bout d'une heure environ.

#### 3.6.3 - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Ne disposant que d'un bain-marie à 95°C, l'influence de la température sur les réactions n'a pu être étudiée, le méthanol bouillant à 64°C environ.

#### 3.6.4 - INFLUENCE DE LA LUMIÈRE SUR LE DÉVELOPPEMENT DE LA RÉACTION

On a intérêt à opérer sous lumière artificielle réduite, le Cl<sub>2</sub>Sn étant légèrement sensible à la lumière. Par précaution, les bobines de délais sont recouvertes de papier noir.

### 3.6.5 - INTERFÉRENCES

L'interférence importante de  $\text{NO}_3$  sur le dosage du rhénium<sup>+7</sup> peut être considérée comme spécifique, les autres anions susceptibles de donner cette réaction n'existant pas dans les sols. Parmi les éléments susceptibles d'apporter une surcharge lors du dosage :  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{NO}_2^-$  ne donnent pas d'interférences significatives à la dose de 40  $\gamma/\text{ml}$ .

$\text{Fe}^{+3}$  à 40  $\gamma/\text{ml}$  donne une interférence positive.

$\text{Mg}^{+2}$  donne une interférence négative.

$\text{Ca}^{+2}$ , en grande quantité peut annuler complètement la réaction. La méthode ne peut donc être utilisée dans les sols calcaires. Les sols contenant jusqu'à 10 mé% g de calcium échangeable peuvent être dosés sans interférence négative significative.

- **acide trichloracétique** Il n'influence pas la réaction à la dose de 1 ml pour 100 ml d'extrait.

### 3.6.6 - PRÉCISION : SENSIBILITÉ

Le seuil de réponse est d'environ 0.5  $\gamma/\text{ml}$ . Il est possible de déceler des différences de 0.2  $\gamma/\text{ml}$  de N- $\text{NO}_3$ . Le dosage effectué sur un même extrait donne une bonne précision (voir courbe, fig. 6).

#### TEST DE REPRODUCTIBILITÉ

Sur un extrait de sol dosé préalablement et dilué deux fois par CLK, on ajoute une quantité de  $\text{NH}_4\text{-NO}_3$  correspondant à 2  $\gamma/\text{ml}$  de N- $\text{NO}_3$ . Ceux-ci sont retrouvés avec une précision de  $\pm 3\%$ .

## 4 - BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS (R.S.) - 1963 - *Ammonium Sorption and Release by Soil-forming Rocks and Minerals*. Thèse Université Illinois.
- ADAMS (R.S.), STEVENSON (F.J.) - 1964 - Ammonium Sorption and Release from Rocks and Mineral. *S. Sc. Soc. Amer. Proceeding*, 28, 3, p.345-351.
- AMOUREUX (R.), POUVET (B.S.) - 1961 - Détermination de faibles quantités d'ammoniaque apparues dans les solutions aqueuses d'amines lors de leur photolyse par U.V. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 2214.
- ASSOUS (E.), DREUX (Cl.), GIRARD (M.) - 1960 - Application nouvelle de la dialyse à la détermination de l'ammonémie. *Ann. Biol. Clinique*, mai-juin, 12 p.
- BANERJEA (D.), MOLIAN (M.S.) - 1963 - Kinetics and Mechanism of Reduction of Rhenium (V) by Sn (II) in hydrochloric Media. *J. of the Indian Chem. Soc.*, XL, 3, p.188-190.
- BERTHELOT (M.P.) - 1859 - *Rev. Chim. appl.*, p.284.
- BLANCHET (R.), STUDER (R.), CHAUMONT (C.), LE BLEVENAC (L.) - 1963 - Principaux facteurs influençant la rétrogradation de l'Ammonium dans les conditions naturelles des sols. *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 256, 10, p.2223-2225.
- BLOOMFIELD (R.A.), GUYON (J.C.), MURMANN (R.K.) - 1965 - Spectrophotometric. Determination of Nitrate ion using Rhenium and  $\alpha$ -Furil-Dioxime. *Anal. Chem.*, 37-2, p. 248-252.

- BOLLETER (W. T.), BUSHMAN (C. J.), TIDWELL (P. W.) - 1961 - Spectrophotometric Determination of Ammonia as Indophenol. *Anal. Chem.*, 33-4, p.592-594.
- BREMMER (J. M.), SHAW (K.) - 1955 - Determination of Ammonia and Nitrate in Soil. *J. of Agricultural Sci.*, XLVI, p.320-328.
- COLMET-DAAGE (F.) - 1958-1960 - Essais d'évolution d'engrais en parcelles nues. Bureau des Sols des Antilles, non publié.
- DHARIVAL (A. P. S.), STEVENSON (F. J.) - 1958 - Determination of Fixed Ammonium in Soils. *Soil Sci.*, 86, p.343-349.
- DANHEVSKIJ (L. I.) - 1961 - en russe - Extraction du Sol de l'ammonium absorbé. *Pochvovedenie*, S.S.S.R., 11, 12, p.112-114.
- DOMMERGUES (Y.) - 1962 - Thèse
- FERGUSON (J. E.), GAINSFORD (J. H.) - 1964 -  $\alpha$ Furildioxime Complexes of Rhenium. *Inorganic Chemistry*, 3-2, 290.
- GROV (A.), ALVSAKER (E.) - 1963 - Amino Acids in Soil I, II, III. *Acta Chem. Scand.*, 17 (8), p.2307-2324.
- KAPLIN (V. T.) - 1961 - en russe - Dosage de l'ion ammonium dans les eaux naturelles colorées et troubles. *Gidrokhim. Mater.*, S.S.S.R., 32, p. 148-152.
- KAPLIN (V. T.), FESENKO (N. G.) - 1960 - en russe - Méthode rapide de dosage des ions Ammonium dans les eaux résiduaires des cokeries. *Kuks i Khim.*, S.S.S.R., 5, p.49-50.
- KONONOWA - 1961 - *Soil Organic Matters*. Pergamon Press, p. 62.
- KULENOK (M. I.) - 1961 - Spectrophotometric Study of the Thymol-Hypobromite Reaction for Ammonia. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavedenil. Khim i Khim Tekhmel*, 4 (4), p.558-560.
- LEWIS (D. G.) - 1961 - Determination of Inorganic Nitrogen in Soil. *J. Sc. Food Agric. G.B.*, 12, 14, p.735-742.
- LIEMAN (F.) - 1964 - Microdetermination of Ammonia, Urea and non Protein Nitrogen by the Indophenol Blue Reactions. *Z. Gas. Exptl. Mod*, 138-3, p.191-196.
- LOGSTON (E. E.) - 1960 - A Method for the Determination of Ammonia in Biological Materials on the autoanalyzer. *Ann. N.Y. Acad. of Sci.*, 57, 2, p.801-807.
- LUBOCHINSKY (B.), ZALTA (J. P.) - 1954 - Microdosage colorimétrique de l'Azote ammoniacal. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 9, p. 1363-1366.
- MAJBORODA (N. M.) - 1961 - en russe - Dosage de l'ammonium du sol par la méthode des Extractions acides. *Pochvovedenie*, S.S.S.R., n° 2, p.100-103.
- MANN (L. T.) - 1963 - Spectrophotometric Determination of Nitrogen in Total Micro-Kjeldahl Digests. *Anal. Chem.*, 35, 13, p.2180-2182.
- MARGEZEWSKA-SZOPLIK - 1961 - Comparative Studies on the Determination of Ammonia in Soil. *Roczn. Zakl. Hig. Warsaw*, 12 (3), p. 235-242.
- MAUN (K.), DAVIDSON (N.) - 1950 - Investigations in the Chemistry of Rhenium Oxydation States IV, V and VII. *J. of the ACS*, 72-5, p.2254-2260.
- Mc INTOSH (T. H.) - 1962 - *Fixation of Added Ammonium by the Clay and Organic Fractions of Soil*. Thèse Univ. Iowa,
- MELOCHE (V. W.), MARTIN (R. L.), WEBB (W. H.) - 1957 - Spectrophotometric Determination of Rhenium with  $\alpha$  Furildioxime. *Anal. Chem.*, 29-4, p.527-529.
- MOGILEYKINA (I. A.) - 1964 - en russe - L'ammonium fixé dans le sol et sa détermination. *Pochvovedenie*, S.S.S.R., 2, p.94-105.
- MORITA (Y.), KOGURE (Y.) - 1963 - en japonais - Dosage spectrophotométrique de l'Azote par l'hypochlorite et l' $\alpha$  Naphtol. *J. Chem. Soc. Jap. pure Chem. Sect.*, 84, 10, p. 816-823.

- RICHARD (T.A.), ATTOE (O.J.), MOSKAL (S.), TRUOG (E.) - 1960 - A Chemical Method for Determining Available Soil Nitrogen. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison, Elsevier*, p. 28-35.
- ROSKAW (R. Th.), de LANGEN (D.) - 1964 - A simple Colorimetric Method for the determination of Ammoniac in Sea Water. *Anal. Chem. Acta*, 30, 1, p. 56-59.
- SABEY (D.R.), FREDERIK (R.), BARTHOLOMEW (W.V.) - 1959 - The formation of  $\text{NO}_3$  from  $\text{NH}_4$  in soils. *S. Sc. Soc. Amer. Proceedings*, 23, 6, p.462-465.
- SMKONKE (E.I.), KOROLEVA (I.E.) - 1964 - en russe - Dosage de l'azote ammoniacal dans les extraits de sol à l'aide d'un colorant indophénolique. *Pochvovodenié S.S.S.R.*, 6, 54-60.
- SUSINI (J.), N'GANDJUI (C.) - 1964 - Contribution au dosage de l'azote minéral par microdiffusion et colorimétrie. *Cahiers O.R.S.T.O.M. Pédologie*, 11, 2, p.57-71.
- STEGEMANN (H.), LOESCHCKE (V.) - 1962 - Mikrobestimmung von Stickstoff als Indophenolblau nach Chloramin T - Oxydation - Z (Hoppe Seyler's). *Physiol. chem. Dtsch*, 329 (3-6), p. 241-248.
- STOJANOVIC (B.J.), BROADRENT (F.E.) - 1960 - Recovery of Ammonium Nitrogen from Soil. *Soil Sc. U.S.A.*, 90, n° 2, p. 93-97.
- TETLOW (J.A.), WILSON (A.L.) - 1964 - An Absorptiometric Method for Determining Ammonia in Boiler Feed-water. *Analyst, G.B.*, 89, juillet, p. 453-465.
- VON BOHNSTEDT (U.) - 1958 - Die Verwendung der Indophenolblau. Reaktion zur Photometrischen Stickstoffbestimmung. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 10, p. 415-422.
- WALDRON (A.C.), MORTENSEN (J.L.) - 1962 - *Soil Nitrogen Complexes*, 4, p. 286-293.
- WEARNE (J.T.) - 1963 - Non Specificity of Hypochlorite-Phenol Estimation of Ammonium in Biological Material. *Anal. Chem.*, 35, 3, p.327-329.

## Résumé

Une méthode de détermination de l'Azote  $\text{NH}_4\text{-NO}_3$  disponible pour les plantes dans le sol, est décrite.

L'Azote ammoniacal et nitrique est extrait du sol frais aussitôt après prélèvement et à son humidité d'origine, par une solution de  $\text{ClK}$  0.5 N.

$\text{NH}_4$  est dosé par colorimétrie (bleu d'Indophénol) après dialyse et complexation de Ca par l'EDTA.

$\text{NO}_3$  est dosé simultanément sur le même extrait par mesure de l'interférence de  $\text{NO}_3^-$  sur le dosage du Rhénium<sup>+7</sup>, par l' $\alpha$  Furildioxime, en milieu acide chlorhydrique - Chlorure stanneux.

Cette méthode permet d'éviter le dosage de  $\text{NO}_3^-$  en milieu sulfurique concentré, impraticable en sol calcaire ou riche en matières organiques, et la réduction en  $\text{NO}_2^-$  toujours très délicate.

Les points les plus importants concernant l'extraction et les dosages sont discutés.

La méthode est applicable aux sols acides ou neutres, présentant un taux de calcium échangeable inférieur à 15 à 20 mé pour 100 grammes de sol.

L'automatisation permet :

- d'améliorer la qualité des résultats obtenus dans des délais très courts, limitant les risques de transformation entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse.
- de réaliser un plus grand nombre de déterminations avec une surveillance réduite.