

and filter. To 50 c.c. of the filtrate add 10 to 15 drops of sulphuric acid (1 : 3) and 50 c.c. of water; heat until boiling gently. Precipitate by pouring in 10 to 12 c.c. of $C_{20}H_{16}N_4$ acetate all at once.

Before adding the reagent, see that no lime precipitate is present; otherwise it must be dissolved by adding a few more drops of sulphuric acid. Leave the flask to cool for two hours in ice, filter through a tared Gooch crucible fitted with a filter-plate. Rinse with the filtrate to carry any remaining precipitate into the crucible, suck off the liquid by depression and wash with 10 to 12 c.c. of iced water. Dry the precipitate in the crucible at $110^{\circ}C$, to constant weight, and weigh in the form of $C_{20}H_{16}N_4$ nitrate.

Coefficient of conversion from $C_{20}H_{16}N_4$ nitrate into Nitric N = 0,03734; into nitric acid = 0,1680.

5. Analysis of N in urea.

a) Total N by the Kjeldahl method.

Reagents: 1. Sulphuric acid, d = 1,84. 2. Soda lye 35 %.

Method of analysis: Moisten 5 gr. of urea with 20 c.c. of water in a Kjeldahl flask. Add 20 c.c. of sulphuric acid, d = 1,84. Heat the flask gently at first; when no more CO_2 is given off, heat more strongly until the acid becomes clear again; a heavy gypsum precipitate can be disregarded. When the liquid has become clear, and heavy sulphuric acid fumes are being given off, extinguish the flame.

After cooling, transfer the solution and precipitate to a 500 c.c. graduated flask, and after dilution and further cooling fill to the mark.

Dilute 50 c.c. of this solution in a distillation flask with 250 c.c. of distilled water. Add 50 c.c. of soda lye, avoiding any loss of nitrogen. Collect in 40 c.c. of n/2 sulphuric acid. Follow the same procedure as for ammonium salts.

b) Ureic N, e. g. in calcium cyanamide.

Xanthidrol method.

Reagents: 1. Silver acetate solution 100 gr. of silver acetate dissolved in 400 c.c. ammonia 10 %, and made up to 1000 c.c. with water. 2. Xanthidrol solution (10 gr. in 100 c.c. of methyl alcohol).

Method of analysis: Mix 5 gr. of calcium cyanamide with about 400 c.c. of water and 15 c.c. of glacial acetic acid in a 1-litre Stohmann flask and place for one hour in a mechanical shaker. Filter into a 1-litre graduated flask, rinse the residue rapidly with cold water and return to the Stohmann flask. Add a further 400 c.c. of water + 5 c.c. of glacial acetic acid, and place the flask in the shaker for another hour. Filter into the same graduated flask through the same filter, rinse with cold water, and fill to the mark.

Place 50 c.c. of the acetic acid filtrate (= 0,25 gr. of material) in a 250 c.c. beaker and add silver acetate to precipitate the cyanamide. Filter into a 400 c.c. beaker, and rinse. Precipitate the excess silver with hydrochloric acid. Neutralise the filtrate cautiously with ammonia, and reduce by evaporation to about 20 c.c. Add 40 to 50 c.c. of glacial acetic acid and precipitate the urea with 5 c.c. of xanthidrol solution in the form of xanthidrol urea. Leave for two to three hours and filter through a Gooch crucible, rinse with about 25 c.c. of absolute alcohol, dry at $100^{\circ}C$ and weigh the xanthidrol urea. The molecular weight of dioxanthyl urea is 420,18, and that of urea 60,05; the ratio of their weight is thus 7 to 1. Conversion coefficient: 0,143. (For further details see Gericke, «Analytische Chemie der Düngemittel», Stuttgart 1949, 143)

6. Analysis of total N in compound humic and mineral fertilisers.

Jodlbauer method.

Reagents: 1. Phenolated sulphuric acid (40 gr. of phenol in 1 litre of sulphuric acid, d = 1,84). 2. Zinc powder, nitrogen-free. 3. Mercury. 4. Potassium sulphide (40 gr. K_2S to 1 litre of water).

Method of analysis: Pour 25 c.c. of phenolated sulphuric acid into a Kjeldahl flask containing 1 gr. of finely ground ma-

terial, shaking the flask slightly. Cool the flask carefully, add 2 to 3 gr. of zinc powder and 1 gr. of mercury gradually and cautiously, while continuing to cool. Determination is by the Kjeldahl method. After 30 to 45 minutes, all the nitrogen compounds are converted into ammonia.

B. Analysis of potash fertilisers

I. Solution of potash salts, and preparation for precipitation of potash

1. Pure potash salts.

Reagents: 1. Barium chloride solution 10 %. 2. Hydrochloric acid 10 %.

Method of analysis: Place 10 gr. of a sample of salt ground for the analysis in a 500 c.c. Pyrex flask containing 300 to 400 c.c. of water and 30 c.c. of hydrochloric acid 10 %, and boil for 15 to 20 minutes. Precipitate the sulphate by slowly adding a barium chloride solution 10 % to the mixture, which must remain boiling gently. The quantity of solution to be added depends on the sulphate content of the various potash salts.

10 to 40 c.c. is required with crude potash salts, 10 to 20 c.c. with potassium chloride 40 %, and larger quantities with potassium and magnesium sulphate (Patentkali).

When the precipitate has sunk to the bottom of the flask, add a few drops of barium chloride solution to verify that all the sulphates have been precipitated. It is also useful to add one drop of dilute sulphuric acid, to detect any excess barium chloride in the solution. Any excess must be small.

If all the sulphates have not been precipitated, continue to add barium chloride and reboil the liquid. When precipitation is complete, cool, fill and filter after shaking well. Precipitate an aliquot part of the filtrate with perchloric acid.

2. Compound fertilisers containing potash.

Reagents: 1. Saturated pure solution of barium hydroxide. 2. Ammonium carbonate solution 10 %. 3. Hydrochloric acid, d = 1,19. 4. Barium chloride solution 10 %.

Method of analysis: Boil 10 gr. of compound fertiliser for 15 minutes in a 500 c.c. flask containing 300 c.c. of water and 10 c.c. of concentrated hydrochloric acid. When cool, fill to the mark, and filter. Precipitate 200 c.c. of the filtrate at boiling point in a 400 c.c. flask with a barium chloride solution. Add baryta water until an alkaline reaction is obtained (indicator: phenolphthalein); cool, make up to 400 c.c., shake, and precipitate 200 c.c. of the filtrate at boiling point with ammonium carbonate. Again make up to 400 c.c. and filter. Evaporate 200 c.c. (= 1 gr. of material) in a platinum dish, dry at $150^{\circ}C$, and roast at dull redness until all the ammonium salts have volatilised. Dissolve in hot water, filter, wash the evaporating dish and precipitate the potash by the perchloric acid method.

II. Precipitation of potash with perchloric acid

W. Wense perchloric acid method.

Reagents: 1. Perchloric acid, d = 1,125 = 20 % $HClO_4$, with no trace of sulphuric acid. When barium chloride or alcohol is added, the acid must not turn cloudy. 2. Alcohol 96 % by weight. 3. Alcohol + 0,2 % of perchloric acid (10 c.c. $HClO_4$ + 1 litre of alcohol).

Method of analysis: Pour an aliquot part of the solution containing the potash fertiliser, and free from sulphuric acid, e. g. 25 c.c. (= 0,5 gr. of material in the solution obtained as stated in B. I (2) — never more than 0,5 gr. of material to start with) into a glass or blue-bottomed porcelain evaporating dish of about 10 cm. diameter. Add 10 c.c. of perchloric acid and evaporate in a water-bath. Evaporate until the hydrochloric acid is eliminated, and white perchloric acid fumes appear, but never to dryness. Towards the end of evaporation, dilute the residue with 5 c.c. of perchloric acid, lightly crushing with a flat-ended glass rod. Evaporate again until white fumes are given off. The residue must not be dry. Pour

Prélèvement d'échantillons primaires ou sous-échantillons en nombre généralement élevé, légèrement variable d'ailleurs, d'un pays à l'autre, effectué la plupart du temps à la sonde, tant dans les sacs que dans les tas de marchandises en vrac.

Le plus souvent, pour les lots de 1 à 5 ou 10 sacs, l'échantillonnage porte sur tous les sacs et tombe ensuite à 10 % des emballages au-delà de 10 sacs. Dans la plupart des cas, les dispositions prévoient l'exclusion de tous sacs abimés.

En ce qui concerne les prélèvements en vrac, ils sont effectués généralement en nombre élevé (au minimum 20 sondages) en éliminant la partie superficielle des tas.

Les échantillons qui ont été ainsi pris sur une livraison, sont groupés en vue d'un mélange intime. Dans plusieurs pays, il est proposé de les grouper dans un récipient, de manière à éviter que pendant les opérations de prélèvement qui peuvent être assez longues, la marchandise déjà prélevée ne sèche.

On a ainsi constitué un échantillon moyen que les Hollandais appellent échantillon de recueil dont l'importance peut aller, dans les livraisons en vrac, jusqu'à 50 ou 60 kg., mais qui, le plus souvent, ne dépasse pas une quantité nettement plus réduite. Cet échantillon moyen doit être ramené au poids nécessaire à la constitution des échantillons définitifs à envoyer au laboratoire.

Dans ce but, après un mélange intime des diverses prises, écrasement mais non broyage des mottes, l'importance des échantillons est réduite soit par la méthode des secteurs, soit par celle des quartiers, soit au moyen d'appareils spéciaux.

La première méthode consiste à étaler en un tas de 5 cm. d'épaisseur sur une surface plane et propre et de prélever à la cuiller dans les diverses parties de ce tas, d'une manière aussi bien répartie que possible, des prélèvements, pour constituer l'échantillon moyen définitif de 0 kg. 750 à 2 kg.

La deuxième méthode consiste à étaler comme précédemment, sur une épaisseur de 5 cm., l'échantillon moyen, à tracer une croix, éliminer deux des quartiers, remélanger les deux autres et opérer à nouveau par tracé de croix et élimination des quartiers successivement, jusqu'à parvenir à n'être plus en présence que de la quantité nécessaire pour constituer des échantillons définitifs.

Tous les pays prévoient la constitution de ces échantillons définitifs dans des verres: on emploie généralement des flacons cachetés, fermés soit à l'émeri pour les produits hygroscopiques, soit au bouchon de liège. Le nombre des flacons est généralement de trois. En Italie, toutefois, ce nombre est porté à 4, comme en France pour le Service des Fraudes; nous avons été amenées, lors de la rédaction de la norme française, à demander de porter à 6 les échantillons. Les échantillons sont généralement de 250 grammes, cependant, ils peuvent être plus importants, c'est le cas en Italie où ils sont de 500 grammes, et au Danemark, où, pour les amendements calcaires, ils sont de 2 kg.

Dans la fermeture du flacon et prise dans la cire du scellé, est généralement fixée une étiquette qui permet d'identifier rigoureusement l'échantillon. Elle doit comporter le numéro de wagon, la gare expéditrice, le nom et l'adresse de l'expéditeur, le nombre de sacs expédiés, leurs poids; toutes dimensions qui sont d'ailleurs reprises sur un procès-verbal de prise d'échantillon qui accompagne l'envoi de l'échantillon au laboratoire. Ce document, outre les indications ci-dessus, porte les conditions dans lesquelles a été effectué l'échantillonnage et les qualités: nom, adresse et signature des personnes qui ont effectué le prélèvement. On voit donc que la plupart des pays ont adoptés des méthodes qui sont assez semblables et il ne paraît pas impossible de faire adopter par l'ensemble des pays, une seule méthode de prélèvement des échantillons d'engrais, c'est pourquoi je me permets de soumettre à l'examen de la commission un projet ainsi conçu:

Échantillonnage des engrais

I. Lieu du prélèvement

a) La prise d'échantillon peut être effectuée au départ de l'usine ou du magasin du fabricant, en cours de livraison

ou à destination: Dans ce dernier cas, toutefois, il y a lieu d'opérer à l'arrivée même du lot vendu ou, au plus tard, sous 48 heures, les engrais étant susceptibles de séchage, ou, au contraire, de reprise d'humidité.

b) Les dosages sont, sauf conventions contraires, garantis sur marchandise telle quelle et non sur sec.

c) Pour éviter les variations du degré d'humidité, les opérations ne doivent être effectuées ni en un lieu exposé aux intempéries, pluie, soleil, vent, ni dans un local trop chauffé. Elles doivent être conduites rapidement et les produits prélevés doivent être soustraits à tout facteur de dessiccation.

II. Prélèvement de «l'échantillon global»

a) Ce prélèvement se fait généralement sur la totalité du lot à échantillonner, quand il n'existe pas de facteur connu d'hétérogénéité il est déconseillé de diviser la livraison, ce qui augmenterait l'erreur statistique.

b) L'échantillon global ou «de recueil» sera composé de «prises» ou «sous-échantillons», ou «échantillons primaires» qui devront être aussi nombreux et répartis aussi uniformément que possible dans la masse à échantillonner.

c) Pour la marchandise en Sacs, prélèvement des «prises» à la sonde; celle-ci étant enfoncée successivement dans chacun des quatre angles du sac en diagonale à travers le sac, la fente en-dessous, et étant retirée après avoir été tournée de 180° sur son axe.

Le nombre des sacs de 100 kg. à échantillonner est le suivant:

- Jusqu'à 20 sacs, tous les sacs,
- De 21 à 80, un sac sur deux + 10 sacs,
- Au-dessus de 80 sacs: 50 prélèvements.

Dans le cas de sacs d'un poids inférieur à 100 kg., respecter les proportions pondéreuses ci-dessus.

d) Pour les livraisons en Vrac, les prises doivent être effectuées dans les diverses parties du tas en éliminant la couche superficielle sur 5 centimètres, utiliser une sonde assez grande pour atteindre le centre du tas, si le produit est assez pulvérulent pour un bon fonctionnement de la sonde; si le produit, comme certains sels de potasse, contient des grains de divers calibres, prélever à la pelle des prises de 500 g. au moins à la fois. Faire dans tous les cas, des prises aussi bien en haut qu'en bas et au milieu du tas.

10 prélèvements par tonne avec maximum de 50 prélèvements. Prélever 1 kg. 500 minimum pour les pulvérulents, et 7 kg. 500 minimum pour les sels contenant de gros grains.

e) **Nota.** Certains produits pouvant attaquer les sondes métalliques, opérer pour ceux-ci avec des pelles de bois permettant de prendre 100 g. à la fois.

f) En principe, les prises individuelles à la sonde pèsent environ 25 g.

g) Les prises sont rassemblées dans une caisse ou tout autre récipient valable (inattaquable par le produit) et facile à refermer grossièrement. On obtient ainsi «l'échantillon global» qui reflète bien l'ensemble de la livraison.

III. Préparation de «l'échantillon réduit»

a) On doit alors extraire de cet «échantillon global», «l'échantillon réduit» ou «l'échantillon moyen», pour cela, on brasse l'échantillon global en écrasant les mottes sans broyer, sauf dans le cas des sels contenant de gros grains où le broyage est de rigueur, puis on extrait avec un appareil spécial ou par les méthodes des secteurs ou des quartiers une quantité de 1 kg. 500 environ.

b) **Nota.** La méthode des secteurs consiste à étaler sur une surface sèche et propre (papier d'emballage par exemple), une couche de 5 cm. d'épaisseur en forme de cercle; on trace sur la matière des secteurs égaux et on prélève à la cuiller dans chaque secteur, des doses égales que l'on met ensemble dans un récipient.