

La méthode des quartiers consiste à étaler l'échantillon global en une couche de 5 cm. d'épaisseur, sous forme de carré. Une croix est apposée sur la matière suivant les médianes, et deux des carrés ainsi formés, opposés par leur sommet, sont éliminés. On recommence ensuite après mélange des deux carrés restants et, après nouveau tracé d'une croix, on opère comme précédemment, on recommence l'opération jusqu'à n'avoir plus qu'une masse de 1 kg. 500 environ qui constitue «l'échantillon réduit».

IV. Préparation des «échantillons définitifs»

a) L'échantillon réduit est ensuite introduit dans 6 flacons de 250 millilitres, bouchés-liège et cachetés, une ficelle prise dans le cachet de cire fixant une étiquette de manière inamovible.

b) **Nota.** La manière d'opérer la plus simple est le passage d'une forte ficelle dans l'œillet de l'étiquette, les deux extrémités de la ficelle passant à l'intérieur du flacon. Sous le bouchon, lors de l'enfoncement de celui-ci; la cire à cacheter doit recouvrir à la fois bouchon et col du flacon, et porter un sceau qui sera décrit au procès-verbal.

c) **Les six flacons sont destinés:**

- 2 pour le laboratoire,
- 2 conservés en cas de litige entre les parties, pour contre-analyse,
- 2 conservés pour surexpertise.

V. Etiquettes

Les étiquettes doivent permettre une identification parfaite, elles doivent donc comporter:

- Le nom et la composition du produit annoncé par le vendeur,
- Le nom et l'adresse de l'expéditeur,
- La date d'expédition,
- Le numéro de wagon ou du camion, ou le nom du bateau transporteur, et le numéro du lot,
- Le nombre de sacs et leurs poids global et individuel ou le poids du lot en vrac,
- Le nom et l'adresse du destinataire,
- Le lieu et la date du prélèvement.

VI. Procès-verbal d'échantillonnage

a) Outre la rédaction des étiquettes, les préleveurs d'échantillons établissent un procès-verbal d'échantillonnage qui comporte tous les renseignements énumérés sur l'étiquette et qui les complète par les observations faites lors des opérations de prélèvement, notamment touchant l'aspect de la livraison:

- L'homogénéité,
- L'état des emballages,
- Le déroulement des opérations mêmes du prélèvement,
- La description des échantillons et des étiquettes.

b) Le procès-verbal est signé par les personnes, au nombre d'au moins deux, ayant effectué le prélèvement et qui représentent, l'une le destinataire, l'autre le vendeur. L'une des deux peut être remplacée par une personnalité assermentée: Peseur juré, huissier, commissaire de police, agent des services de répression des fraudes, administrateur communal, etc....

VII. Cas particuliers

Certains produits nécessitent des échantillons réduits plus importants que ceux indiqués en § III a, par suite du manque d'homogénéité, c'est parfois le cas d'amendements calcaires pour lesquels les «échantillons définitifs» doivent être de 1 kg. chacun, mais le nombre de prises peut alors être réduit. C'est le cas aussi de certains amendements ou engrais organiques dans lesquels les proportions de parties hétérogènes doivent être soigneusement respectées dans l'échantillon. **Exemple:** proportion de pailles et de matières fécales dans les fumiers..., parties plus ou moins humides ou denses..., etc.... En général, les bocaux d'échantillons définitifs doivent atteindre 1 kg. pour représenter la teneur moyenne des lots.

Conclusion

Je pense avoir fait une synthèse aussi complète que possible de la question, et l'échantillonnage tel que je viens de le décrire, permet de répondre très exactement aux principes que j'ai énoncés en exergue de ce rapport.

Je voudrais toutefois, attirer votre attention, puisque nous sommes ici dans un milieu d'agronomes, sur le fait que ces dispositions, tout en réglant très équitablement les relations commerciales, ne sont pas pleinement satisfaisantes du point de vue agronomique.

On ne peut, en effet, manquer d'observer qu'une livraison très hétérogène, mais dont la teneur globale en principe fertilisants est correcte en regard du contrat de vente, va fournir un échantillon moyen parfaitement homogénéisé et apparaîtra comme une bonne livraison, alors que les agriculteurs, utilisateurs de portions réduites du lot considéré, vont recevoir peut-être des sacs de compositions très diverses.

Or, les fumures sont généralement de l'ordre de 200 à 1000 kg. à l'hectare, donc de 20 à 100 g. par mètre carré, et il convient qu'elles apportent à chaque mètre carré la même fumure, donc qu'elles disposent dans tout le lot acheté, d'une formule uniforme, d'une composition bien homogène. Des erreurs d'étiquetage dans une usine peuvent disparaître au sein d'un lot très important, et cependant, léser d'un des utilisateurs. Je ne pense pas que nous puissions demander, en raison du coût des analyses, une prolifération de ces opérations par un fractionnement trop poussé des lots, mais je crois que l'on doit attirer tout particulièrement l'attention des préleveurs sur l'intérêt d'examiner de près l'aspect des diverses prises qui doit rester très uniforme; lorsqu'il n'en est pas ainsi, il y a lieu de fractionner les lots soumis à l'échantillonnage.

Scoupe, France
Lehr, Hollande
Fabris, Italie

Ferrari, Italie
Gillen, Luxembourg
Nikolic, Yougoslavie

has discussed about the most used methods and examined the relatives proposals made by the members of the commission. The «Commission Internationale...» cam to the conclusion to propose the following Methods as «Standard Methods».

Darmstadt (Allemagne), January 1957.

L. Schmitt.

International methods of Fertiliser Analysis

A. Analysis of nitrogenous fertilisers

I. Determination of ammoniacal N

1. By distillation with a caustic soda solution (NaOH — 35 %). Method: Dissolve 10 gr. of material in distilled water in a 500 c.c. graduated flask and fill to the mark. After filling, shake in the mechanical shaker for half an hour, taking care that there is enough air in the neck of the flask to allow free movement of the liquid. Pour 50 c.c. (= 1,0 gr. of material) of the clear liquid above the deposit into a distillation flask, add 250 c.c. of water, then introduce 5 to 10 c.c. of soda lye under the liquid containing the ammonium salts in solution. Add pumice powder before closing the flask, distil and collect in 40 c.c. of n/2 sulphuric acid.

II. Determination of nitric N

Devarda method.

Reagent: Devarda alloy (45 % Al, 5 % Zn, 50 % Cu)

Method of analysis: Dissolve 10 gr. of material in water in a 500 c.c. graduated flask; pour 25 c.c. of the solution (= 0,5 gr. of material) into a distillation flask; add about 300 c.c. of distilled water, 2,5 gr. of Devarda alloy, and 25 c.c. of soda lye 30 %. Fix flask immediately to the distillation apparatus. Collect in titrated sulphuric acid previously put in position. Shake the distillation flask for a few moments and heat over a low flame. A little hydrogen is released for about an hour, until the alloy is completely decomposed.

When the main reaction is concluded, distillation proper begins and continues for half an hour over a high flame.

III. Determination of organic N

1. In presence or absence of nitric N.

Kjeldahl-Jodlbauer method.

Reagents: 1. Phenolated sulphuric acid (40 gr. phenol in 1 l. sulphuric acid, d = 1,84). 2. N-free zinc powder. 3. Mercury. 4. Potassium sulphide (40 gr. K₂S in 1 l. of water).

Method of analysis: Pour 25 c.c. of phenolated sulphuric acid into a Kjeldahl flask containing 1 gr. of finely ground material, shaking the flask slightly. Cool 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.

2. In calcium cyanamide (ordinary CaCN₂).

Original Kjeldahl method.

Reagents: 1. Sulphuric acid, d = 1,84. 2. Mercury. 3. Potassium sulphide (40 gr. K₂S in 1 l. of water). 4. Metallic copper (powder or filings) or copper sulphate. 5. N-free caustic soda lye, d = 1,30.

Method of analysis: Weigh 1 gr. of material and place in a 750 c.c. Kjeldahl flask; add 1 drop of mercury (1 gr.), or a small quantity of copper chips or powder, or copper sulphate. Pour in carefully 20 to 30 c.c. of concentrated sulphuric acid (d = 1,84). Heat the flask, first over a low flame and then over a higher one, until the liquid becomes colourless, or light green in the presence of copper. It is advisable to continue heating for about 30 minutes after decoloration.

When the flask is quite cool, gradually add 250 c.c. of distilled water to the liquid. The solution will become hot; cool and pour into a distillation flask, unless the original flask can be directly used for distillation. To avoid accidents during distillation, add a little ground zinc or graphite (N-free). Pour in quickly 90 c.c. of soda lye, and to eliminate the mercury, if used, add 25 c.c. of an aqueous solution of potassium sulphide. Fix flask promptly to the distillation apparatus, and distil the ammonia completely. This generally takes 30 to 40 minutes after being brought to boiling point.

3. In calcium cyanamide containing nitric N.

Tin chloride method.

Reagents: 1. Tin chloride (120 gr. crystallized tin chloride, with 400 c.c. hydrochloric acid, d = 1,19, give 1 litre of solution. The solution must be quite clear and must be kept in a stoppered flask to retain its reducing property. 2. Iron powder, reduced, pure. 3. Potassium sulphate, in fine powder, pure. 4. Sulphuric acid, d = 1,84. 5. Soda lye, d = 1,34, pure. Method of analysis: To 1 gr. of granulated cyanamide + 0,5 gr. of iron powder, add 50 c.c. of tin chloride solution. Reverse the flask and allow to stand for half an hour, reversing again after 10 and 20 minutes. Then add 10 gr. of potassium sulphate and 25 c.c. of sulphuric acid. After boiling off the water, heat for another half-hour. The liquid should boil gently, to avoid distilling too much sulphuric acid. Cool, add 300 c.c. of water, and distil as usual.

4. Specific analyses of calcium cyanamide.

a) Analysis of cyanamide N.

Reagents: 1. Glacial acetic acid. 2. Ammoniacal solution of silver acetate 10 % (100 gr. silver acetate dissolved in 400 c.c. ammonia 10 % and made up to 1 litre with distilled water). 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. Shake in the mechanical shaker for one hour. Filter into a 1-litre graduated flask; wash the residue rapidly with cold water, and return to the Stohmann flask; add another 400 c.c. of water + 5 c.c. of glacial acetic acid, and place in the shaker for one hour. Filter through the same filter into the same graduated flask, wash with cold water, and fill up to the mark. The extract must be treated immediately.

Slightly ammoniate 50 c.c. of the filtrate (= 0,25 of material in a 250 c.c. beaker, and mix with 15 c.c. of a hot ammoniacal solution of silver acetate 10 %.

Collect the yellow precipitate of silver cyanamide on a white-band filter, and the liquid in a 400 c.c. beaker. (The filtrate is used to analyse the dicyandiamide N). Wash the precipitate with cold water until all ammonia is eliminated. The precipitate and filter are used, without drying, for determining the cyanamide N by the Kjeldahl method, in the same way as total N.

b) Analysis of dicyandiamide N.

H. Kappen method.

Reagents: 1. Alcohol 95 %. 2. Silver acetate solution n/10. 3. Potash lye 10 %.

Method of analysis: Shake 10 gr. of cyanamide with 250 c.c. of alcohol 95 % in a 500 c.c. flask for one hour. Evaporate to dryness 100 c.c. of the filtrate (= 4 gr. of material) in a waterbath. Moisten the residue with water, and mix with 10 c.c. of silver acetate solution to eliminate any remaining cyanamide. Separate the silver cyanide on a filter. Add 10 c.c. of potash lye 10 % to the filtrate, thus precipitating silver dicyandiamide, and filter immediately. Treat the precipitate and filter (N-free) by the Kjeldahl method.

c) Analysis of nitric N in calcium cyanamide.

M. Z. Busch method.

Reagents: 1. C₂₀H₁₆N₄ acetate (10 gr. of C₂₀H₁₆N₄ Merck nitron in 100 c.c. of acetic acid = 5 %). 2. Sulphuric acid 1 : 3.

Method of analysis: Mix 2,5 gr. of granulated cyanamide with water in a 250 c.c. graduated flask shaking repeatedly; fill