

Zeitschrift: Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société
Band: 49 (1996)
Heft: 1: Archives des Sciences

Artikel: Mise au point d'une méthode de détermination de l'azote organique dissous
Autor: Pizzicannella, Francesca / Nirel, Pascale / Landry, Jean-Claude
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-740412>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Communication présentée à la séance du 2 novembre 1995

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE L'AZOTE ORGANIQUE DISSOUS

PAR

Francesca PIZZICANNELLA[§], Pascale NIREL^{*†} & Jean-Claude LANDRY^{*}

ABSTRACT

Development of a method for dissolved organic nitrogen determination. - We used a photochemical reactor (500W mercury lamp) to oxydise organic nitrogen compounds into inorganic species measurable by ion chromatography (nitrate, nitrite, ammonium). The organic nitrogen concentration is determined by measuring the increase of the inorganic nitrogen species concentrations after irradiation.

We tested two oxydizing reagents: hydrogen peroxide (widely cited in the litterature) and potassium persulfate in acidic conditions. We showed that hydrogen peroxyde does not allow a total recovery of the inorganic forms of nitrogen. Consequently, we choose to use potassium persulfate in acidic conditions.

We succesfully applied the procedure to determine dissolved organic nitrogen in natural water.

A mechanism describing how the molecular composition of the organic nitrogen compounds influences the nature and composition of the oxidation products is briefly presented.

INTRODUCTION

On commence réellement à apprécier l'importance de l'azote organique comme nutriment dans les écosystèmes (NORTHUP *et al.*, 1995), (CORNELL *et al.*, 1995). Il est donc nécessaire d'avoir accès à des méthodes analytiques permettant de quantifier les formes organiques de l'azote.

Pratiquement, l'azote sous forme organique est déterminé par la différence entre l'azote total et l'azote minéral (c'est-à-dire la somme de l'azote sous forme de nitrate, nitrite et ammonium). De nombreux auteurs ont tenté de mettre au point des méthodes de minéralisation de l'azote organique. Ce dernier est alors quantifié plus directement grâce à l'augmentation conséquente de l'azote minéral. Ces méthodes combinent une oxydation de l'azote organique par l'eau oxygénée en présence d'UV à une détermination colorimétrique des formes minérales de l'azote (ARMSTRONG *et al.*, 1966),

[†] Auteur à qui adresser la correspondance.

[§] Viale Val Padana 133, 00141 Roma, Italy.

^{*} Service de l'Ecotoxicologue cantonal, case postale 78, CH-1211 Genève 8.

(ARMSTRONG & TIBBITS, 1968), (HENRIKSEN, 1970), (MANNY *et al.*, 1971). Il nous a paru judicieux de substituer aux méthodes colorimétriques des méthodes chromatographiques plus simples. De plus, l'efficacité des méthodes précitées avait été établie sur des composés organiques types (EDTA, urée, alanine...), mais aucun auteur n'avait testé l'effet de l'oxydation sur les espèces minérales. Dans la mesure où l'azote organique présent est déterminé par l'augmentation de l'azote minéral après oxydation, nous avons testé l'effet conjoint de l'oxydation UV et de l'eau oxygénée sur des solutions de nitrate et de nitrite. Les pertes constatées sur ces composés nous ont poussé à sélectionner un oxydant plus efficace. Notre choix s'est porté sur le persulfate de potassium en milieu acide, ce milieu est en effet compatible avec l'analyse chromatographique des cations. Le persulfate de potassium en milieu basique est déjà couramment utilisé pour la détermination de l'azote total (SOLORZANO & SHARP, 1980).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Appareillage

Le digesteur UV 705 (Metrohm) comprend une lampe de mercure de 500 W ainsi qu'un portoir permettant l'irradiation simultanée de 12 tubes de quartz d'un volume de 13 mL environ. Le refroidissement du système est assuré par de l'eau courante.

L'analyse de l'azote total est faite sur un appareil Mitsubishi avec catalyseur de platine.

La chromatographie ionique est faite sur un système Metrohm type 690, comportant deux pompes et deux colonnes en parallèle, une pour les anions, l'autre pour les cations. Le passage d'une colonne à l'autre peut donc se faire en moins d'une heure. Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

anions: colonne PRP-X100; injection 100 μ l; flux 2mL/min; phase mobile: acide phtalique 2mmol/L, acétone 10%, pH 5.

cations: colonne cationique METRO-SEP; injection 10 μ L; flux 1mL/min; phase mobile: acide tartrique 4 mmol/L, acide pyridine-2,6 dicarboxylique 1mmol/L, acéto-nitrile 1%; pH de l'échantillon 2,5 à 3,5 ajusté à l'aide d'acide nitrique.

Traitement des échantillons

Les échantillons sont récoltés dans des bouteilles de polyéthylène, lavées avec une solution de HCl 10%(v/v) puis rincées à l'eau MilliQ. Ils sont ensuite filtrés sur des filtres en microfibre de verre (GF/F Whatmann) de porosité 0,7 μ m ayant été chauffés 5 heures à 500°C.

Préparation des échantillons

a) UV+eau oxygénée: 12mL de solution à analyser + 50 μ L de H₂O₂ sont placés dans les tubes en quartz préalablement lavés avec une solution de HCl 2% (v/v) puis rincés à l'eau MilliQ.

b) UV+persulfate: à 10mL de solution à analyser, on ajoute 0,5 mL de $K_2S_2O_8$ (0,028 mol/L) et 0,5 mL de H_3PO_4 (0,03 mol/L). L'acide phosphorique est utilisé pour obtenir un pH d'environ 2,4 nécessaire aux analyses des cations. Les tubes en quartz sont préalablement nettoyés par irradiation en présence de $K_2S_2O_8$ et de H_3PO_4 .

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Essais sur les formes minérales de l'azote

a) Attaque par UV et H_2O_2 .

Nous avons traité des solutions contenant 5 mg/L de nitrate (1,13mg/L N- NO_3) et nitrite (1,51 mg/L N- NO_2). Les résultats sont présentés dans le Tab. I. Après une heure d'oxydation, 23% de nitrate restent inchangés et 65% sont retrouvés sous forme de nitrite. Le rendement total n'est que de 88%, et baisse davantage (72%) après deux heures d'oxydation. Pour le nitrite, 72% restent inchangés après une heure d'irradiation aux UV, et 20% sont transformés en nitrate; le rendement total est, dans ce cas, de 92% après une heure d'irradiation, et de 77% après deux heures.

TAB. I

Effet de l'irradiation sur les formes minérales de l'azote en présence d'UV et de H_2O_2 . Spéciation de l'azote en % de l'azote initial en fonction du temps d'irradiation. Rdt = rendement : quantité Nfinal/ quantité Ninitial en %.

Composé	1 heure			2 heures		
	N- NO_3	N- NO_2	Rdt	N- NO_3	N- NO_2	Rdt
N- NO_3	23	65	88	14	58	72
N- NO_2	20	72	92	12	65	77

La perte de nitrite (état d'oxydation +III) peut s'expliquer par l'oxydation en dioxyde d'azote (état d'oxydation +IV) et perte sous forme gazeuse. Pour expliquer la perte de nitrate (état d'oxydation maximum de +V), une réduction, pouvant être expliquée par la présence de traces de métaux réducteurs tels que l'aluminium, peut être évoquée. Ceci a déjà été observé dans la littérature (RILEY, 1953). Il nous a donc semblé inutile de tester l'ammonium.

Contrairement à ce que plusieurs auteurs avaient observé, l'emploi de l'eau oxygénée comme réactif d'oxydation n'évite pas les pertes sous forme gazeuse (AMSTRONG *et al.*, 1966), (AMSTRONG & TIBBITS, 1968), (HENRIKSEN, 1970), (MANNY *et al.*, 1971). Ce réactif est inadéquat pour la minéralisation de l'azote organique, les analyses ultérieures pouvant être faussées par des pertes incontrôlées d'azote minéral.

b) Attaque par UV et $K_2S_2O_8$

Nous avons traité des solutions de nitrate, nitrite et ammonium. Les résultats sont présentés dans le Tab. II. Après une heure d'irradiation, le rendement total moyen est d'environ 98%. Il diminue légèrement ensuite (88% après 4 heures). Après une heure d'irradiation, 89 % du nitrite sont transformés en nitrate, ce rendement diminue ensuite jusqu'à 74 % (4 heures). Des pertes sous formes gazeuses sont envisageables. L'ammonium ne subit presque aucune transformation. En effet, la quantité d'ammonium transformé en N- NO_3 n'est que de quelques pourcents. Pour ce composé, la quantité d'azote retrouvée après 4 heures atteint 115%. Une contamination en ammonium ne peut être exclue.

En comparant les résultats obtenus avec l'eau oxygénée à ceux obtenus avec le persulfate de potassium, on s'aperçoit que ce dernier donne de meilleurs rendements, en particulier pour le nitrate. Comme l'ion nitrate est la forme de l'azote généralement dominante dans les eaux naturelles de surface, il est essentiel de ne pas avoir de pertes sur cet ion. Ainsi, malgré un assez mauvais rendement dans le cas du nitrite, ce réactif a été choisi pour étendre les essais à la matière organique.

TAB. II

Effet de l'irradiation sur les formes minérales de l'azote (%) en présence d'UV et de $K_2S_2O_8$.
n.d. = non détecté. Rdt: cf supra.

	1 heure				2 heures				3 heures				4 heures			
	N- NO_3	N- NO_2	N- NH_4	Rdt	N- NO_3	N- NO_2	N- NH_4	Rdt	N- NO_3	N- NO_2	N- NH_4	Rdt	N- NO_3	N- NO_2	N- NH_4	Rdt
N- NO_3	98	n.d.	n.d.	98	93	n.d.	n.d.	93	88	n.d.	n.d.	88	88	n.d.	n.d.	88
N- NO_2	89	n.d.	n.d.	89	82	n.d.	n.d.	82	78	n.d.	n.d.	78	74	n.d.	n.d.	74
N- NH_4	3	n.d.	101	104	6	n.d.	107	113	7	n.d.	107	114	8	n.d.	107	115

Essais sur des formes organiques de l'azote

Les cinq composés étudiés ont été choisis en fonction de leur structure moléculaire et de leur comportement vis-à-vis de l'oxydation: deux acides aminés, DL-alanine et glycine qui ne diffèrent que par la présence ou non d'un groupement méthyle; un composé hétérocyclique, la 2,2'-bipyridine et deux composés réfractaires à l'oxydation, l'EDTA et l'urée (AMSTRONG, 1963), (STRICKLAND & PARSONS, 1965), (SOLORZANO, 1969).

Des solutions contenant 5 ou 0,5 mg d'azote/L ont été testées en triple pour chaque composé. La reproductibilité est acceptable (5-10% en moyenne).

a) DL-Alanine et glycine

L'oxydation de l'alanine aboutit à la formation d'ammonium et de très peu de nitrate. Celle de la glycine à un mélange des deux. L'oxydation totale des deux composés est rapide (maximum à 1 heure 15). La Fig. 1 présente, à titre d'exemple, l'oxydation d'une solution contenant 0,5 mg N/L de DL-Alanine en fonction du temps. Les résultats sont synthétisés dans le Tab. III.

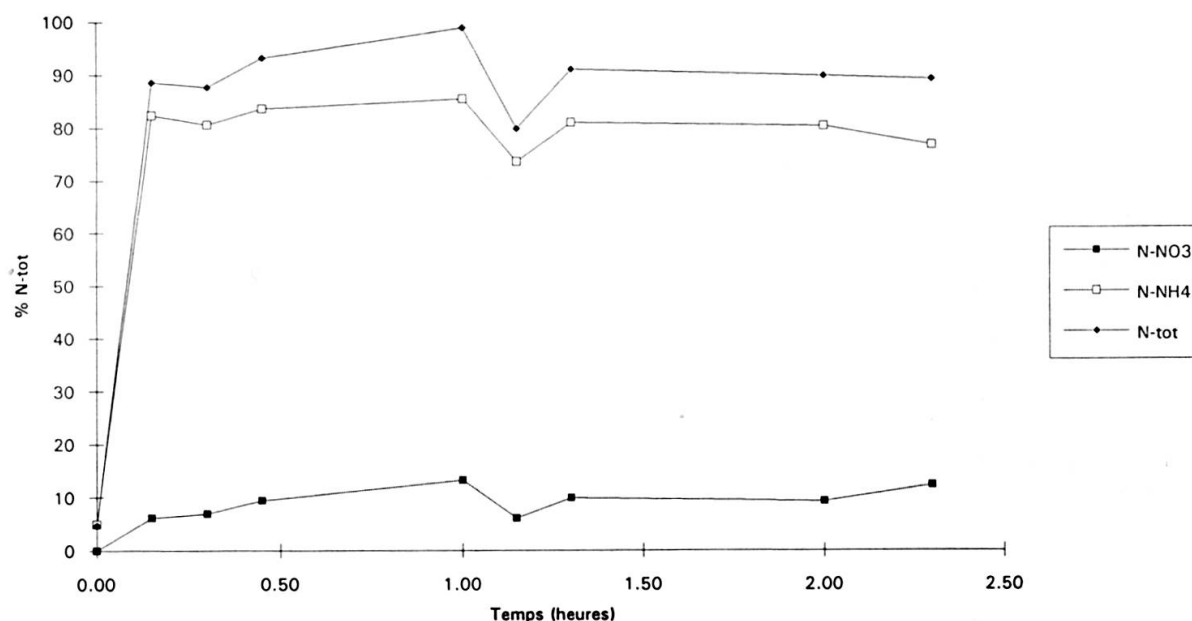


FIG. 1

Principales espèces produites par l'oxydation d'une solution contenant 0,5 mg N/L de DL-Alanine (% azote total) en fonction du temps. Valeurs moyennes sur trois mesures.

TAB. III

Tableau comparatif pour l'oxydation de la DL-alanine et de la glycine. Rdt = rendement : quantité Nfinal/ quantité Ninitial en %.

Composé	Conc. (mgN/L)	N-NO ₃ (%)	N-NH ₄ (%)	Rdt. max (%) temps (min)	Rdt. (%) après 150 min
DL-Alanine	0,5	13,2	85,5	98,7% à 60 min	89%
	5	0,9	80,8	82,0% à 75 min	79%
Glycine	0,5	33,7	49,4	84,7% à 45 min	84%
	5	36,5	58,0	97,0% à 30 min	89%

Bien que la structure moléculaire de ces deux composés soit à peu près identique, le méthyle est un meilleur donneur d'électrons que l'hydrogène. Il semble raisonnable de supposer que ce groupement défavorise l'avancement de la réaction jusqu'aux états d'oxydation les plus élevés. Plusieurs indices semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle un groupement donneur défavorise la réaction d'oxydation:

- l'alanine nécessite plus de temps pour être oxydée, et l'efficacité de la minéralisation est moindre, pour des concentrations élevées

- dans le cas de l'alanine, le pourcentage d'azote transformé en N-NO₃ baisse énormément en passant à des solutions de concentrations 0,5 à 5 mgN/L.

b) 2-2'-Bipyridine

Cet hétérocycle est considéré comme réfractaire à l'oxydation (NEWELL, 1967) en raison des doubles liaisons carbone-azote. Effectivement, nous n'avons pas réussi à atteindre 100% de rendement, ni pour une concentration de 0,5 mgN/L (88% en moyenne après une heure d'irradiation), ni pour une de 5 mgN/L d'azote (environ 83% après 75 minutes).

En présence de fortes concentrations d'azote organique le pouvoir oxydatif du réactif peut-être saturé. Ainsi à des concentrations faibles (0,5 mgN/L) le milieu est assez oxydant pour transformer 48% de l'azote présent en nitrates alors qu'aux concentrations élevées (5 mgN/L) tout l'azote transformé est en N-NH₄ (Tab. IV).

TAB. IV

Produits d'oxydation de la 2,2'-Bipyridine en fonction de la concentration. Rdt = rendement : quantité N_{final}/ quantité N_{initial} en %.

Composé	Conc. (mgN/L)	N-NO ₃ (%)	N-NH ₄ (%)	Rdt. max (%) temps (min)	Rdt. (%) après 150 min
2-2'-Bipyridine	0,5	48,3	39,7	88% à 60min	85%
	5	n.d.	82,8	83% à 75 min	82%

c) EDTA

Comme certains auteurs l'avaient déjà remarqué (DOGAN S. & HAERDI W., 1981), (WOOD & *al.*, 1967), l'EDTA est un composé réfractaire à l'oxydation. Le rendement moyen maximal pour une concentration de 5 mg/L d'azote est d'environ 87% (dont 85% de N-NH₄ et environ 1% de N-NO₃) après une heure et demie, contre 86% (dont 33% de N-NH₄ et 53% de N-NO₃) observés pour 0,5 mgN/L, après une heure (Tab. V).

TAB. V

Produits d'oxydation de l'EDTA en fonction de la concentration. Rdt = rendement : quantité N_{final}/ quantité N_{initial} en %.

Composé	Conc. (mgN/L)	N-NO ₃ (%)	N-NH ₄ (%)	Rdt. max (%) temps (min)	Rdt. (%) après 150 min
EDTA	0,5	53	33	86% à 60 min	81%
	5	1	86	87% à 90 min	86%

d) urée

A la concentration de 0,5 mgN/L, un rendement maximal de 90,5% (en moyenne) est obtenu après 45 minutes d'irradiation. Les produits finaux sont constitués d'environ 87% de N-NO₃, 3% de N-NO₂, et 0,3% de N-NH₄) (Tab. VI). Pour des concentrations de 5 mg/L d'azote, le rendement maximal ne s'élève qu'à 80% environ, après 30 minutes d'irradiation. N-NO₃ représente alors plus de 57%, N-NO₂ environ 5%, et N-NH₄ presque 17%. En comparant ces valeurs avec celles obtenues pour alanine et glycine, l'hypothèse selon laquelle la présence d'un groupement attracteur d'électrons favoriserait l'avancement de la réaction jusqu'aux états d'oxydation les plus élevés, peut être aussi étendue à l'urée.

TAB. VI

Produits d'oxydation de l'urée en fonction de la concentration. Rdt = rendement: quantité Nfinal/ quantité Ninitial en %.

Composé	Conc. (mgN/L)	N-NO ₃ (%)	N-NO ₂ (%)	N-NH ₄ (%)	Rdt. max (%) temps (min)	Rdt. (%) après 120 min
urée	0,5	87	3	0,3	90,5% à 45 min	83%
	5	57	5	17	80% à 30 min	67%

La méthode s'avère donc satisfaisante pour oxyder les formes organiques de l'azote choisies comme modèles. Si l'on compare les pourcentages de N-NO₃ et de N-NH₄ retrouvés après oxydation, quand le recouvrement maximal est atteint (Tab. VII), on constate que la formation de N-NO₃ est favorisée en présence d'un groupement attracteur d'électron alors que la formation de N-NH₄ est facilitée quand il s'agit d'un groupement donneur.

TAB. VII

Comparaison des résultats de l'oxydation de la DL-alanine, de la glycine et de l'urée.

Composé	Groupement présent à côté de l'azote	N-NO ₃ %	N-NH ₄ %	Rdt. max (%)
DL-Alanine 0,5 mg N/L	C-CH ₃	13,2	85,5	98,7
Glycine 0,5 mg N/L	C-H	33,7	49,4	84,7
Urée 0,5 mg N/L	C=O	87,0	0,3	90,5
DL-Alanine 5 mg N/L	C-CH ₃	0,9	80,9	82,0
Glycine 5 mg N/L	C-H	36,5	58,0	97,0
Urée 5 mg N/L.	C=O	57,0	5,0	80,0

Essais sur une eau naturelle

Les essais sur la matière organique ont été satisfaisants dans la mesure où l'on a atteint de bons rendements pour des concentrations de 0,5 mg N/L, du même ordre que celles rencontrées dans les eaux naturelles. Nous avons donc décidé d'employer le persulfate de potassium et l'acide phosphorique pour l'oxydation d'un échantillon d'eau naturelle.

Un échantillon d'eau du Rhône a été récolté à sa sortie du Léman (Coulouvrenière) le 28 juin 1995, et placé dans des bouteilles en polyéthylène lavées avec de l'acide chlorhydrique 10% v/v. Dès son arrivée au laboratoire, trois sous-échantillons ont été filtrés sur des filtres en microfibrilles de verre GF/F Whatman de porosité 0,7 mm (taille minimum) conditionnés par chauffage à 500°C pendant cinq heures, puis placés à l'abri de la lumière à 4°C jusqu'à l'analyse (le lendemain du prélèvement).

Les analyses par chromatographie ionique, effectuées avant l'irradiation aux UV, montrent que l'eau du lac contenait en moyenne 0,33 mg/L d'azote minéral total. La reproductibilité déterminée sur trois échantillons est de $\pm 6\%$.

Lors de l'oxydation, la quantité de N-NO₂ diminue, celle de N-NO₃ augmente (Tab. VIII), et la présence de N-NH₄ n'est pas observée. Le rendement maximal, calculé par rapport à la valeur d'azote total de 0,56 mgN/L soit 0,23 mgN/L d'azote organique (N organique = N total - N minéral), est observé après trois heures d'irradiation (Fig. 2).

TAB. VIII

Oxydation de l'eau du lac; formes d'azote observées (mgN/L) et pourcentage d'azote oxydé en fonction du temps d'irradiation.

Durée irradiation	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄	N -org	N oxydé
(h)	mg N/L	mgN/L	mgN/L	mgN/L	%
0	0,30	0,04	n.d.	0,00	0
1	0,46	0,03	n.d.	0,15	86
2	0,46	0,04	n.d.	0,17	89
3	0,47	0,03	n.d.	0,18	90
4	0,48	0,03	n.d.	0,17	90
5	0,44	0,05	n.d.	0,16	87
6	0,42	0,06	n.d.	0,15	85

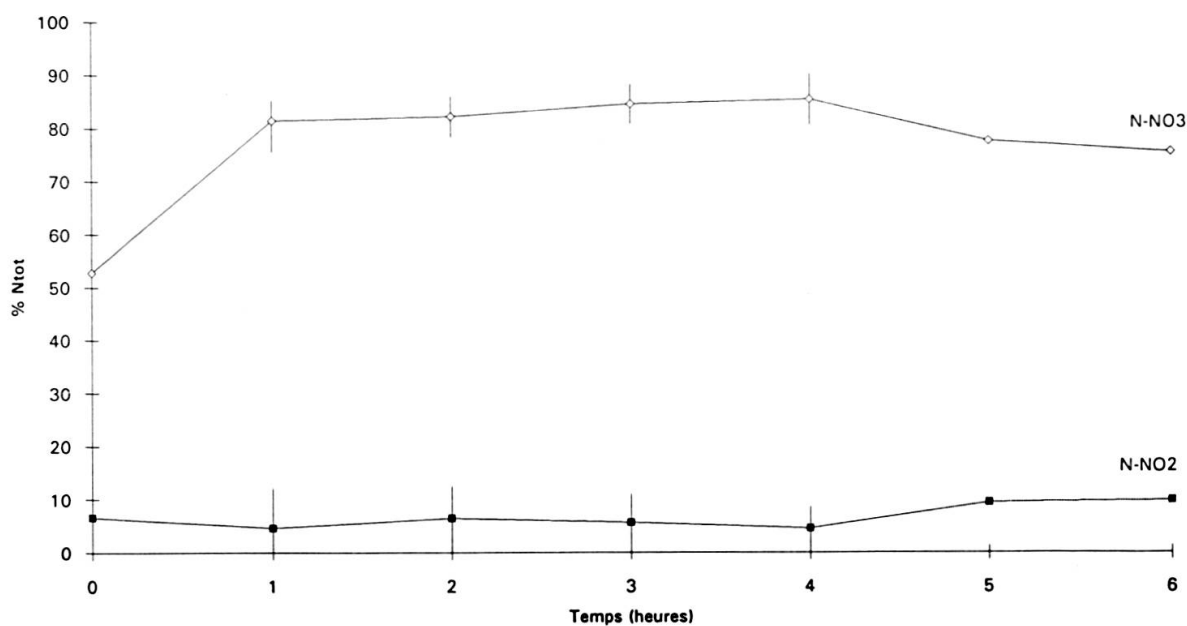


FIG. 2

Principales espèces produites par oxydation de l'azote organique (% azote total) en fonction du temps dans une eau naturelle. Barres d'erreurs établies sur trois mesures.

Ces résultats sont très satisfaisants, même si le rendement d'oxydation reste de 90% seulement par rapport aux valeurs d'azote organique déterminées par différence entre l'azote total et l'azote minéral. Il faut cependant garder en mémoire que la détermination des teneurs en azote total par catalyse dans cette gamme de concentrations reste entachée d'une erreur d'environ 10%. Cette méthode de détermination de l'azote organique par oxydation, même indirecte, présente de plus l'avantage de reposer sur une mesure réelle de composés de dégradation. On notera que la confirmation des résultats par la méthode des ajouts dosés est très problématique vu la nature composite de l'azote organique présent dans les eaux naturelles. Seules des intercalibrations restent envisageables afin d'étalonner la méthode.

CONCLUSIONS

Nous avons pu déterminer que l'eau oxygénée n'est pas un réactif d'oxydation adéquat, en raison des pertes en azote minéral.

Le persulfate de potassium en milieu acide est le meilleur réactif d'oxydation, aussi bien pour l'azote minéral que pour les composés azotés organiques testés. Il permet en effet d'atteindre des rendements d'oxydation élevés avec des blancs faibles et constants.

L'utilisation de méthodes chromatographiques raccourcit considérablement le temps d'analyse et limite les manipulations.

L'application de cette méthode à un échantillon naturel a permis de détecter l'azote organique présent jusqu'à des concentrations de l'ordre de la centaine de ppb. De plus, le fait que le N-NH₄ n'apparaisse pas comme produit d'oxydation, suggère la présence, dans la matière organique azotée, de un ou plusieurs groupements attracteurs d'électrons.

C'est une méthode sensible qui permet la détection de l'azote organique à des concentrations normalement rencontrées dans les cours d'eau. Les manipulations sont simples, la durée d'analyse pour un échantillon d'eau de surface est évaluée à trois heures, démontrant, ainsi, la rapidité de la méthode. Cette technique est donc adaptable à un travail de routine.

RÉSUMÉ

Un réacteur photochimique, qui emploie une lampe de mercure de 500 W, a été utilisé pour l'oxydation de différents composés azotés organiques afin de les minéraliser en espèces chimiques mesurables par chromatographie ionique (nitrate, nitrite, ammonium). La teneur en azote organique est mesurée par l'augmentation des espèces d'azote minérales après irradiation.

Deux réactifs d'oxydation ont été testés: l'eau oxygénée, largement utilisé dans la littérature et le persulfate de potassium. En raison des problèmes de rendement mis en évidence lors de l'utilisation de l'eau oxygénée, seul le persulfate de potassium en milieu acide a été retenu.

Une fois le mode opératoire optimisé, son application a permis de doser l'azote organique dans une eau naturelle.

Un mécanisme montrant que la nature moléculaire de l'azote organique dissous (NOD) intervient directement sur la composition et le pourcentage des produits d'oxydation est proposé.

BIBLIOGRAPHIE

- ARMSTRONG, F.A.J. 1963. Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry. *Analyt. Chem.* 35(8-13): 1292-1294.
- ARMSTRONG, F.A.J., WILLIAMS P.M. & STRICKLAND J.D.H. 1966. Photo-oxydation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications. *Nature*, 211:481-483.
- ARMSTRONG F.A.J. & TIBBITS S. 1968. Photochemical combustion of organic matter in sea water, for nitrogen, phosphorus and carbon determination. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 48: 143-152.
- CORNELL, S., RENDELL, A. & JICKELLS, T. 1995. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*. 376: 243-246.
- DOGAN, S. & HAERDI, W., 1981. Séparation et dosage d'anions inorganiques dans les eaux naturelles par chromatographie ionique et détection conductimétrique. *Chimia*, 35(9): 339-342.
- HENRIKSEN, A. 1970. Determination of total nitrogen, phosphorus and iron in fresh water by photo-oxidation with ultra-violet radiation. *Analyst*, 95: 601-608.
- MANNY, B.A., MILLER, M.C. & WETZEL, R.G. 1971. Ultraviolet combustion of dissolved organic nitrogen compounds in lake waters. *Limnol. Oceanogr.*, 16(1): 71-85.
- NEWELL, B.S. 1967. The determination of ammonia in sea water. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 47: 271-280.
- NORTHUP, R.R., YU, Z., DAHLGEN, R.A. & VOGT, K. 1995. Polyphenol control of nitrogen release from pine litter. *Nature*, 377: 227-229.
- RILEY, J.P. 1953. The spectrophotometric determination of ammonia in natural waters with particular reference to sea-water. *An. Chim. Acta*, 9: 575-589.
- SOLORZANO, L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 799-801.
- SOLORZANO, L. & SHARP, J.H. 1980. Determination of total dissolved nitrogen in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 25(4):751-754.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R., 1965. A manual of seawater analysis, 2nd ed. revised. *Bull. Fish. Res. Bd Can.*, No 125.
- WOOD, E.D., ARMSTRONG, F.A.J. & RICHARDS, F.A., 1967. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 47: 23-31.