

377L0535

22. 8. 77

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

Nº L 213/1

**DIRECTIVA DE LA COMISIÓN**

de 22 de junio de 1977

**relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre los métodos de toma de muestras y de análisis de los abonos**

(77/535/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

de análisis de acuerdo con las disposiciones del Anexo de la presente Directiva.

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

*Artículo 2*

Vista la Directiva 76/116/CEE del Consejo, de 18 de diciembre de 1975, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre los abonos y, en particular, el apartado 2 de su artículo 9,

1. Los Estados miembros aplicarán, a más tardar el 19 de diciembre 1977, las disposiciones legales, reglamentarias o administrativas necesarias para cumplir las disposiciones de la presente Directiva e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

Considerando que la Directiva citada establece controles oficiales de los abonos encaminados a comprobar la observancia de las condiciones impuestas por las disposiciones comunitarias relativas a la calidad y a la composición de los abonos <sup>(1)</sup>;

2. Los Estados miembros comunicarán a la Comisión el texto de las disposiciones básicas de Derecho interno que adopten en el ámbito regulado por la presente Directiva.

Considerando que las medidas establecidas en la presente Directiva se ajustan al dictamen del Comité para la adaptación al progreso técnico de las directivas tendentes a la eliminación de los obstáculos técnicos a los intercambios comerciales en el sector de los abonos,

*Artículo 3*

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

*Artículo 1*

Los Estados miembros tomarán las medidas necesarias para que, al efectuar los controles oficiales de los abonos CEE previstos por los apartados 1 y 2 del artículo 8 de la Directiva 76/116/CEE del Consejo, de 18 de diciembre de 1975, se extraigan las muestras y se apliquen los métodos

Hecho en Bruselas, el 22 de junio de 1977

*Por la Comisión*

Étienne DAVIGNON

*Miembro de la Comisión*

(<sup>1</sup>) DO nº L 24 del 30. 1. 1976, p. 21.

## ANEXO I

## MÉTODO DE TOMA DE MUESTRAS PARA EL CONTROL DE LOS ABONOS

## INTRODUCCIÓN

Una toma de muestras correcta es una operación difícil que requiere el máximo cuidado. No es ocioso, por tanto, insistir en la necesidad de obtener, con vistas al control oficial de los abonos, muestras que sean lo suficientemente representativas.

El método de toma de muestras que se describe a continuación requiere una aplicación estricta por parte de especialistas que tengan experiencia en la toma de muestras tradicional.

## 1. OBJETO Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

Las muestras destinadas al control oficial de los abonos en lo que se refiere a su calidad y composición, se extraerán siguiendo los métodos que se indican a continuación. Las muestras así obtenidas se considerarán representativas de los lotes.

## 2. AGENTES AUTORIZADOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS

Extraerán las muestras los agentes autorizados al efecto por los Estados miembros.

## 3. DEFINICIONES

Lote: cantidad de productos que constituyen una unidad y que tienen características supuestamente uniformes.

Extracción básica: Cantidad extraída en un punto del lote.

Muestra global: conjunto de extracciones básicas que se efectúan en el mismo lote.

Muestra reducida: parte representativa de la muestra, que se obtiene por reducción de ésta.

Muestra final: parte de la muestra reducida.

## 4. EQUIPO

4.1. Los aparatos para toma de muestras deberán construirse en materiales que no contaminen los productos de los que aquéllas vayan a extraerse. Dichos aparatos podrán ser homologados por los Estados miembros.

## 4.2. Aparatos recomendados para recoger muestras de abonos sólidos

4.2.1. *Recogida de muestras manual*

4.2.1.1. Pala de fondo plano y bordes verticales.

4.2.1.2. Sonda con hendidura larga o en compartimentos. Las dimensiones de la sonda deberán adaptarse a las características del lote (profundidad del recipiente, dimensiones del saco, etc.) y al tamaño de las partículas que componen el abono.

4.2.2. *Recogida de muestras mecánica*

Podrán utilizarse aparatos mecánicos homologados para recoger muestras de los abonos cuando se proceda a su carga o descarga.

4.2.3. *Divisor*

Los aparatos destinados a dividir la muestra en partes aproximadamente iguales podrán utilizarse tanto para las extracciones básicas como para la preparación de muestras reducidas y de muestras finales.

## 5. REQUISITOS CUANTITATIVOS

5.1. *Lote*

La dimensión del lote deberá ser de un tamaño que permita recoger muestras de todas las partes que lo compongan.

5.2. *Extracciones básicas*5.2.1. *Abonos a granel*

*Número mínimo de extracciones básicas*

## 5.2.1.1. Lote que no sobrepase las 2,5 toneladas:

siete.

## 5.2.1.2. Lote de más de 2,5 toneladas y menos de 80 toneladas:

$\sqrt{20}$  veces el número de toneladas que componen el lote <sup>(1)</sup>

## 5.2.1.3. Lote de más de 80 toneladas:

cuarenta.

5.2.2. *Abonos envasados*

*Número mínimo de envases en los que deberán recogerse muestras <sup>(2)</sup>*

## 5.2.2.1. Envases con un contenido superior a un kilogramo:

## 5.2.2.1.1. Lote compuesto de menos de 5 envases:

todos los envases.

## 5.2.2.1.2. Lote compuesto de 5 a 16 envases:

cuatro.

## 5.2.2.1.3. Lote compuesto de 17 a 400 envases:

$\sqrt{\text{número de envases que componen el lote}}$  <sup>(2)</sup>.

## 5.2.2.1.4. Lote compuesto de más de 400 envases:

veinte.

## 5.2.2.2. Envases cuyo contenido no sea superior a un kilogramo:

cuatro.

5.3. *Muestra global*

Se requiere sólo una muestra global por lote. El peso total de las extracciones básicas destinadas a formar la muestra global no podrá ser inferior a las cantidades siguientes:

5.3.1. *Abonos a granel:*

cuatro kilogramos.

5.3.2. *Abonos envasados*

## 5.3.2.1. Envases con un contenido superior a un kilogramo:

4 kilogramos.

## 5.3.2.2. Envases con un contenido inferior a un kilogramo:

peso del contenido de cuatro envases de origen.

5.4. *Muestras finales*

La muestra global dará lugar, después de reducirla si es necesario, a la obtención de muestras finales. Se requiere el análisis de por lo menos una muestra final. El peso de la muestra final que se destina al análisis no será inferior a 500 gramos

<sup>(1)</sup> Cuando la cifra obtenida contenga decimales deberá redondearse a la unidad superior.

<sup>(2)</sup> Cuando el contenido de los envases sea inferior a un kilogramo, el contenido de un envase constituirá una extracción básica.

## 6. INSTRUCCIONES PARA LA TOMA, LA PREPARACIÓN Y EL ENVASADO DE LAS MUESTRAS

### 6.1. Observaciones generales

Extraer y preparar las muestras lo más rápidamente posible tomando las precauciones necesarias para asegurarse de que sean representativas del abono del que se extraen. Tanto los instrumentos como las superficies y los recipientes donde vayan a depositarse las muestras deberán estar limpios y secos.

### 6.2. Extracciones básicas

Las extracciones básicas deberán efectuarse al azar en el total del lote. Sus pesos deberán ser aproximadamente iguales.

#### 6.2.1. *Abonos a granel*

Dividir el lote en partes imaginarias aproximadamente iguales. Escoger al azar un número de partes que corresponda al número de extracciones básicas prevista en el número 5.2 y extraer por lo menos una muestra en cada una de dichas partes. Cuando, en el caso de los abonos a granel, sea imposible cumplir las condiciones indicadas en el número 5.1, la recogida se efectuará cuando se proceda a la carga o descarga del lote. En tal caso las muestras se extraerán de las partes imaginarias escogidas al azar, como se ha indicado anteriormente, cuando el lote esté en movimiento (esto es, cuando haya comenzado su carga o descarga).

#### 6.2.2. *Abonos envasados*

Extraer una parte del contenido de cada envase; el número de envases sobre el que deberá efectuarse esta operación viene dado en el número 5.2. Si es necesario, extraer las muestras después de haber vaciado los envases por separado.

### 6.3. Preparación de la muestra global

Reunir todas las extracciones básicas y mezclarlas cuidadosamente.

### 6.4. *Preparación de las muestras finales*

Mezclar cuidadosamente cada muestra global para obtener una muestra homogénea<sup>(1)</sup>. Si es necesario, reducir la muestra global hasta un mínimo de dos kilogramos (muestra reducida), ya sea con un divisor mecánico o por el método de la división en cuatro partes. Preparar a continuación un mínimo de tres muestras finales que tengan aproximadamente el mismo peso y que cumplan los requisitos cuantitativos del número 5.4.

Introducir cada muestra en un recipiente hermético apropiado. Tomar todas las precauciones necesarias para evitar cualquier modificación de las características de la muestra.

## 7. ENVASADO DE LAS MUESTRAS FINALES

Precintar y etiquetar los envases o sus envoltorios (la etiqueta deberá ir situada sobre el precinto) de manera que sea imposible abrirlos sin dañar los precintos.

## 8. ACTA DE TOMA DE MUESTRAS

De cada toma de muestras se levantará un acta que permita identificar el lote de que se trate sin posibilidad de error.

## 9. DESTINO DE LAS MUESTRAS

Por lo menos una muestra final de cada lote deberá remitirse en el plazo más breve posible a un laboratorio autorizado, con todas las informaciones que se consideren necesarias para efectuar los análisis.

(<sup>1</sup>) Si es necesario, deshacer los grumos, retirándolos eventualmente de la masa y uniendo de este modo el todo.

## ANEXO II

## MÉTODOS DE ANALISIS DE LOS ABONOS

## Índice

OBSERVACIONES GENERALES	14
1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA QUE HA DE SER OBJETO DEL ANÁLISIS . . .	15
2. NITRÓGENO. . . . .	19
2.1. Determinación del nitrógeno amoniacal . . . . .	19
2.2. Determinación del nitrógeno nítrico y amoniacal . . . . .	37
2.2.1. según Ulsch . . . . .	37
2.2.2. según Arnd . . . . .	42
2.2.3. según Devarda . . . . .	48
2.3. Determinación del nitrógeno total . . . . .	58
2.3.1. en la cianamida cálcica sin nitrato . . . . .	58
2.3.2. en la cianamida cálcica nitrata . . . . .	63
2.3.3. en la urea . . . . .	69
2.4. Determinación del nitrógeno cianamídico . . . . .	74
2.5. Determinación fotométrica del biuret en la urea . . . . .	81
2.6. Determinación de las diferentes formas de nitrógeno presentes en la misma muestra . .	88
2.6.1. en los abonos que contengan nitrógeno en forma nítrica, amoniacal, úrica y cianamídica . . . . .	88
2.6.2. en los abonos que contengan solamente nitrógeno en forma nítrica, amoniacal y úrica	120
3. FÓSFORO . . . . .	138
3.1. Extracciones . . . . .	138
3.1.1. con ácidos minerales . . . . .	138
3.1.2. con ácido fórmico al 2% . . . . .	141
3.1.3. con ácido cítrico al 2% . . . . .	143
3.1.4. con citrato de amonio neutro . . . . .	146
3.1.5. con citrato de amonio alcalino . . . . .	151
3.1.5.1. según Petermann, a 65 °C . . . . .	151
3.1.5.2. según Petermann, a temperatura ambiente . . . . .	156
3.1.5.3. según Joulie . . . . .	158
3.1.6. en agua . . . . .	163
3.2. Determinación del fósforo extraído . . . . .	165
4. POTASIO . . . . .	173
4.1. Determinación del contenido en potasio soluble en agua . . . . .	173

---

5.	MAGNESIO .....	182
5.1.	Determinación del contenido en magnesio soluble en agua .....	182
6.	CLORO .....	192
6.1.	Determinación del cloro de los cloruros en ausencia de materias orgánicas .....	192
7.	GRADO DE FINURA DE MOLIENDA .....	197
7.1.	Determinación del grado de finura de molienda en seco .....	197
7.2.	Determinación del grado de finura de molienda de los fosfatos naturales blandos .....	199

## OBSERVACIONES GENERALES

### Material de laboratorio

El material ordinario de laboratorio no se ha precisado al hacer la descripción de los distintos métodos, excepción hecha de recipientes y pipetas graduados. Dicho material deberá estar siempre muy limpio, y especialmente cuando deban determinarse cantidades muy pequeñas de elementos.

### Prueba de control

Antes de efectuar los análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento del equipo y de la ejecución correcta de las distintas técnicas analíticas analizando compuestos químicos de composición teórica bien definida (por ejemplo sulfato de amonio, fosfato monopotásico, etc.). No obstante, si no se sigue rigurosamente la técnica analítica, el resultado de los análisis podrá indicar una composición química errónea de los abonos analizados. Por otra parte, un cierto número de determinaciones serán estrictamente convencionales y relativas a productos de composición química compleja. Por ello, se recomienda que, cuando el laboratorio pueda disponer de ellas, se utilicen muestras de referencia de composición o de especificación bien definidas.

## MÉTODO 1

### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA QUE HA DE SER OBJETO DEL ANÁLISIS

#### 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la preparación de la muestra que ha de ser objeto del análisis a partir de la muestra final.

#### 2. PRINCIPIO

La preparación de la muestra que ha de ser objeto del análisis a partir de la muestra final recibida en el laboratorio, consta de una serie de operaciones -tamizar, triturar y mezclar-, realizadas de manera que:

- por una parte, la más pequeña de las tomas de análisis previstas por los métodos de análisis sea representativa de la muestra final,
- por otra, la granulometría del abono no pueda haber sido modificada por la preparación hasta el punto de afectar sensiblemente su solubilidad en los distintos reactivos de extracción.

#### 3. EQUIPO

Divisor de muestras (facultativo).

Tamices con malla de 0,2 y 0,5 mm.

Frascos de 250 ml con cierre hermético.

Mortero con mano de porcelana o triturador.

#### 4. ELECCIÓN DEL TRATAMIENTO QUE SE EFECTUARÁ

##### Nota previa

Se puede conservar sólo una parte representativa de la muestra final, si el producto se presta a ello.

##### 4.1. Muestras finales que no deberán triturarse

Nitrato de calcio, nitrato de calcio y de magnesio, nitrato de sodio, nitrato de Chile, cianamida cálcica, cianamida cálcica nitrata, sulfato de amoníaco, nitratos de amonio con más del 30% N, urea, fosfato Thomas, fosfato natural parcialmente soluble, fosfato de calcio bibásico, fosfato calcinado, fosfato aluminocálcico, fosfato natural blando.

##### 4.2. Muestras finales que en parte deberán dividirse y en parte triturarse

Se trata de productos con los que se efectuarán ciertas determinaciones sin trituración previa (por ejemplo la finura de molienda) y otras después de la trituración. Comprenden todos los abonos compuestos que contengan como componente fosfatado: escoria Thomas, fosfato aluminocálcico, fosfato disgregado, fosfato natural blando, fosfato natural solubilizado parcialmente.

Con este fin, separar, la muestra final en dos fracciones idénticas en la medida de lo posible, con la ayuda de un divisor o por el método de la división en cuatro partes.

##### 4.3. Muestras finales cuyas determinaciones se efectuarán en su totalidad sobre un producto triturado

Podrá triturarse sólo una parte representativa de la muestra final. Se trata de todos los demás abonos de la lista que no figuren en los números 4.1 y 4.2.

#### 5. FORMA DE PROCEDER

La parte de la muestra final a que se refieren los números 4.2 y 4.3 se tamizará rápidamente en un tamiz de 0,5 mm de apertura de malla. El residuo se triturará brevemente de forma que se obtenga un producto que contenga un mínimo de partículas finas, y se tamizará. El triturado deberá efectuarse de forma que el producto no se caliente en exceso. Se repetirá la operación tantas veces como sea necesario hasta que no quede absolutamente ningún residuo, efectuándola lo más rápidamente posible para evitar cualquier aumento o pérdida de sustancia (agua, amoníaco). La totalidad del producto triturado y tamizado se introducirá en un frasco limpio con cierre hermético.

Antes de efectuar cualquier pesada para el análisis deberá mezclarse cuidadosamente toda la muestra.

#### 6. CASOS PARTICULARES

##### a) Abonos que contengan varias clases de cristales

En estos casos se producirán a menudo fenómenos de estratificación. Deberá por tanto triturarse la muestra y hacerla pasar por el tamiz de 0,2 mm de apertura de malla. Ejemplo: mezcla de fosfato amónico y de nitrato potásico. Se recomienda para tales productos triturar la totalidad de la muestra final.

##### b) Residuo difícil de triturar que no contenga sustancias fertilizantes

Pesar el residuo y tener en cuenta su peso en el cálculo del resultado final.

##### c) Productos que pueden descomponerse por el calor

La trituración deberá efectuarse de manera que se evite cualquier calentamiento. Será preferible, en estos casos, triturar en el mortero. Por ejemplo: abonos compuestos que contengan cianamida cálcica o urea.

##### d) Productos anormalmente húmedos o que hayan adquirido una textura pastosa por el triturado

Para garantizar una cierta homogeneidad, se elegirá un tamiz de apertura mínima sobre el que puedan deshacerse los grumos con la mano o con la mano del mortero al mismo tiempo que se efectúa el tamizado. Este pudiera ser el caso de mezclas alguno de cuyos componentes contenga agua de cristalización.



## MÉTODOS 2

## NITRÓGENO

## MÉTODO 2.1

## DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO AMONIAL

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno amoniacal.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos nitrogenados, incluidos los abonos compuestos, en los que el nitrógeno se encuentre exclusivamente en forma de sales de amonio o de sales de amonio y de nitratos.

No se aplicará a los abonos que contengan urea, cianamida u otros compuestos orgánicos nitrogenados.

## 3. PRINCIPIO

Desplazamiento del amoniaco por medio de un exceso de hidróxido de sodio; destilación del amoniaco y determinación del mismo en un volumen conocido de ácido sulfúrico valorado; valoración del exceso de ácido por medio de una solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

4.1. Acido clorhídrico diluido: un volumen de ClH ( $d = 1,18$ ) más un volumen de agua.

4.2. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N

4.3. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,1 N

} para la variante a).

4.4. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,2 N

4.5. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,2 N

} para la variante b) (ver nota 2).

4.6. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,5 N

4.7. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,5 N

} para la variante c) (ver nota 2).

4.8. Solución de hidróxido de sodio, sin amoniaco, que contenga alrededor del 30% de NaOH ( $d = 1,33$ ).

4.9. Solución indicadora

- 4.9.1. Indicador mixto.
- Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta 1 l con agua.
- Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta 1 l.
- Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.
- Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

- 4.9.2. Solución indicadora de ojo de metilo.
- Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si fuere necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 o 5 gotas) en lugar del anterior.

- 4.10. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

- 4.11. Sulfato de amonio para análisis.

## 5. EQUIPO

- 5.1. Destilador consistente en un matraz de fondo redondo de capacidad apropiada unido a un refrigerador por medio de una columna fraccionadora provista de un balón de seguridad eficaz.

### Nota 1

Los diferentes tipos de aparatos aprobados y aconsejados para efectuar esta determinación se reproducen, con todas las características de construcción, en las figuras 1, 2, 3 y 4.

- 5.2. Pipetas de precisión de 10, 20, 25, 50, 100 y 200 ml.

- 5.3. Matraz aforado de 500 ml.

- 5.4. Agitador rotatorio regulado de 35 a 40 revoluciones por minuto.

## 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

## 7. FORMA DE PROCEDER

### 7.1. Preparación de la solución para el análisis

Efectuar con la muestra una prueba de solubilidad en agua, a temperatura ambiente y en la proporción del 2% (P/V). Pesar a continuación, con error de 0,001 g, — según las indicaciones del cuadro 1 — una cantidad de 5, 7 o 10 g de la muestra preparada para el análisis e introducirla en un matraz aforado de 500 ml. Según sea el resultado de la prueba de solubilidad se procederá como sigue:

#### a) *Productos completamente solubles en agua*

Añadir al matraz la cantidad de agua necesaria para disolver la muestra; agitar y, después de que se haya disuelto por completo, enrasar y mezclar cuidadosamente.

#### b) *Productos no completamente solubles en agua*

Añadir al matraz 50 ml de agua y a continuación 20 ml de ácido clorhídrico (4.1). Agitar y dejar reposar hasta que cese el posible desprendimiento de dióxido de carbono. Añadir 400 ml de agua y agitar con el agitador rotatorio (5.4) durante una media hora. Enrasar con agua, mezclar y filtrar con un filtro seco en un recipiente seco.

**7.2. Análisis de la solución**

Según la variante escogida, colocar en el recipiente donde se recoja el destilado la cantidad exactamente medida de solución valorada de ácido sulfúrico que se indica en el cuadro 1. Añadir la cantidad apropiada de la solución indicadora que se haya escogido (4.9.1 o 4.9.2) y, si fuere necesario, agua para conseguir un volumen mínimo de 50 ml. El extremo del tubo prolongador conectado a la salida del refrigerador deberá encontrarse por debajo de la superficie de la solución.

Extraer con una pipeta de precisión y según las modalidades del cuadro, una parte alícuota de la solución nítida <sup>(1)</sup>. Introducirla en el matraz de destilar. Añadir agua para conseguir un volumen total de aproximadamente 350 ml y algunos fragmentos de piedra pómez (4.10) para que la ebullición sea regular.

Montar el destilador. Tomando las precauciones necesarias para impedir cualquier pérdida de amoníaco, añadir al contenido del matraz de destilar 10 ml de solución concentrada de hidróxido de sodio (4.8) o 20 ml de esta misma solución en el caso de se hubieren utilizado 20 ml de ácido clorhídrico (4.1) para la disolución de la toma de análisis. Calentar progresivamente el matraz para evitar una ebullición demasiado violenta. Cuando haya comenzado la ebullición destilar a razón de aproximadamente 100 ml cada diez a quince minutos; el volumen total de destilado deberá ser de unos 250 ml <sup>(2)</sup>. Cuando ya no se tema ninguna pérdida de amoníaco, bajar el recipiente en el que se recoja el destilado de forma que el extremo del tubo prolongador del refrigerador se sitúe por encima de la superficie del líquido.

Comprobar, por medio de un reactivo apropiado, que el destilado que circula ya no contiene amoníaco. Lavar el extremo del refrigerador con un poco de agua y valorar el exceso de ácido con la solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio prescrita para la variante adoptada (ver nota 2).

**Nota 2**

Para la valoración por retroceso se podrán utilizar soluciones valoradas de valor diferente, a condición de que los volúmenes utilizados no sean superiores a 40—45 ml.

**7.3. Prueba en blanco**

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

**7.4. Prueba de control**

Antes de efectuar los análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento de los aparatos y de la aplicación correcta de la técnica analítica, utilizando para ello una parte alícuota de una solución de sulfato de amonio recién preparada (4.11) que contenga la cantidad máxima de nitrógeno prescrita para la variante escogida.

**8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

Expresar el resultado analítico en porcentaje de nitrógeno amoniacal en el abono tal como éste se recibió para el análisis.

**9. ANEXO**

Teniendo en cuenta la nota 1 del número 5.1 «equipo», remitirse a las figuras 1, 2, 3 y 4 para las características de montaje de los diferentes tipos de aparatos a los que se hace referencia en este documento.

<sup>(1)</sup> La cantidad de nitrógeno amoniacal contenida en la parte alícuota extraída según el cuadro será alrededor de:

- 0,05 g para la variante a),
- 0,10 g para la variante b),
- 0,20 g para la variante c).

<sup>(2)</sup> El refrigerador deberá regularse de tal forma que garantice un flujo constante de agua de condensación. Deberá procurarse que la destilación se efectúe entre treinta y cuarenta minutos.

## Cuadro 1

## Determinación del nitrógeno amoniacal y del nitrógeno amoniacal y nítrico de los abonos

Cuadro de las tomas de análisis, de las disoluciones y de los cálculos que deberán efectuarse con cada una de las variantes a), b) y c) de los métodos

## Variante a)

Cantidad máxima de nitrógeno amoniacal que se destilará: 50 mg.

Cantidad de ácido sulfúrico 0,1 N que se colocará en el recipiente donde se recoja el destilado: 50 ml.

Valoración por retroceso con NaOH o KOH 0,1 N.

Contenido declarado del abono N%	Toma de análisis g	Disolución ml	Extracción para la destilación ml	Expresión del resultado <sup>(1)</sup> N% = (50 - A) × F
0 - 5	10	500	50	(50 - A) × 0,14
5 - 10	10	500	25	(50 - A) × 0,28
10 - 15	7	500	25	(50 - A) × 0,40
15 - 20	5	500	25	(50 - A) × 0,56
20 - 40	7	500	10	(50 - A) × 1,00

## Variante b)

Cantidad máxima de nitrógeno amoniacal que se destilará: 100 mg.

Cantidad de ácido sulfúrico 0,2 N que se colocará en el recipiente donde se recoja el destilado: 50 ml.

Valoración por retroceso con NaOH o KOH 0,1 N.

Contenido declarado del abono N%	Toma de análisis g	Disolución ml	Extracción para la destilación ml	Expresión del resultado <sup>(1)</sup> N% = (50 - A) × F
0 - 5	10	500	100	(50 - A) × 0,14
5 - 10	10	500	50	(50 - A) × 0,28
10 - 15	7	500	50	(50 - A) × 0,40
15 - 20	5	500	50	(50 - A) × 0,56
20 - 40	7	500	20	(50 - A) × 1,00

## Variante c)

Cantidad máxima de nitrógeno amoniacal que se destilará: 200 mg.

Cantidad de ácido sulfúrico 0,5 N que se colocará en el recipiente donde se recoja el destilado: 35 ml.

Valoración por retroceso con NaOH o KOH 0,5 N.

Contenido declarado del abono N%	Toma de análisis g	Disolución ml	Extracción para la destilación ml	Expresión del resultado <sup>(1)</sup> N% = (35 - A) × F
0 - 5	10	500	200	(35 - A) × 0,175
5 - 10	10	500	100	(35 - A) × 0,350
10 - 15	7	500	100	(35 - A) × 0,700
15 - 20	5	500	100	(35 - A) × 1,400
20 - 40	5	500	50	

<sup>(1)</sup> Para la fórmula de expresión del resultado:

50 o 35 = mililitros de líquido valorado de ácido sulfúrico que se colocarán en el recipiente donde se recoja el destilado,

A = mililitros de hidróxido de sodio o de potasio utilizados para la valoración por retroceso,

F = factor que engloba el peso, la disolución, la parte alícuota extraída y el equivalente volumétrico.

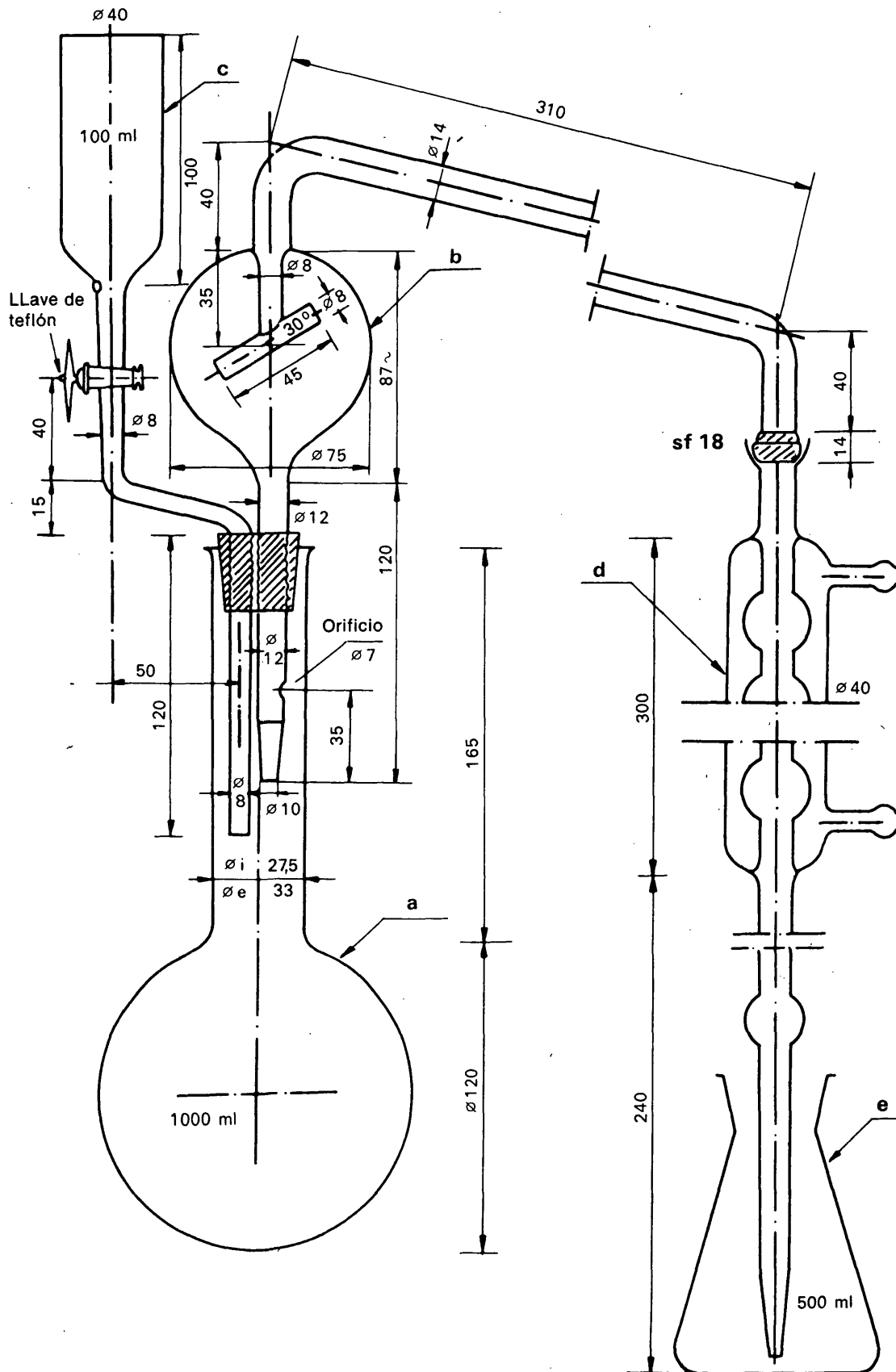


Figura 1

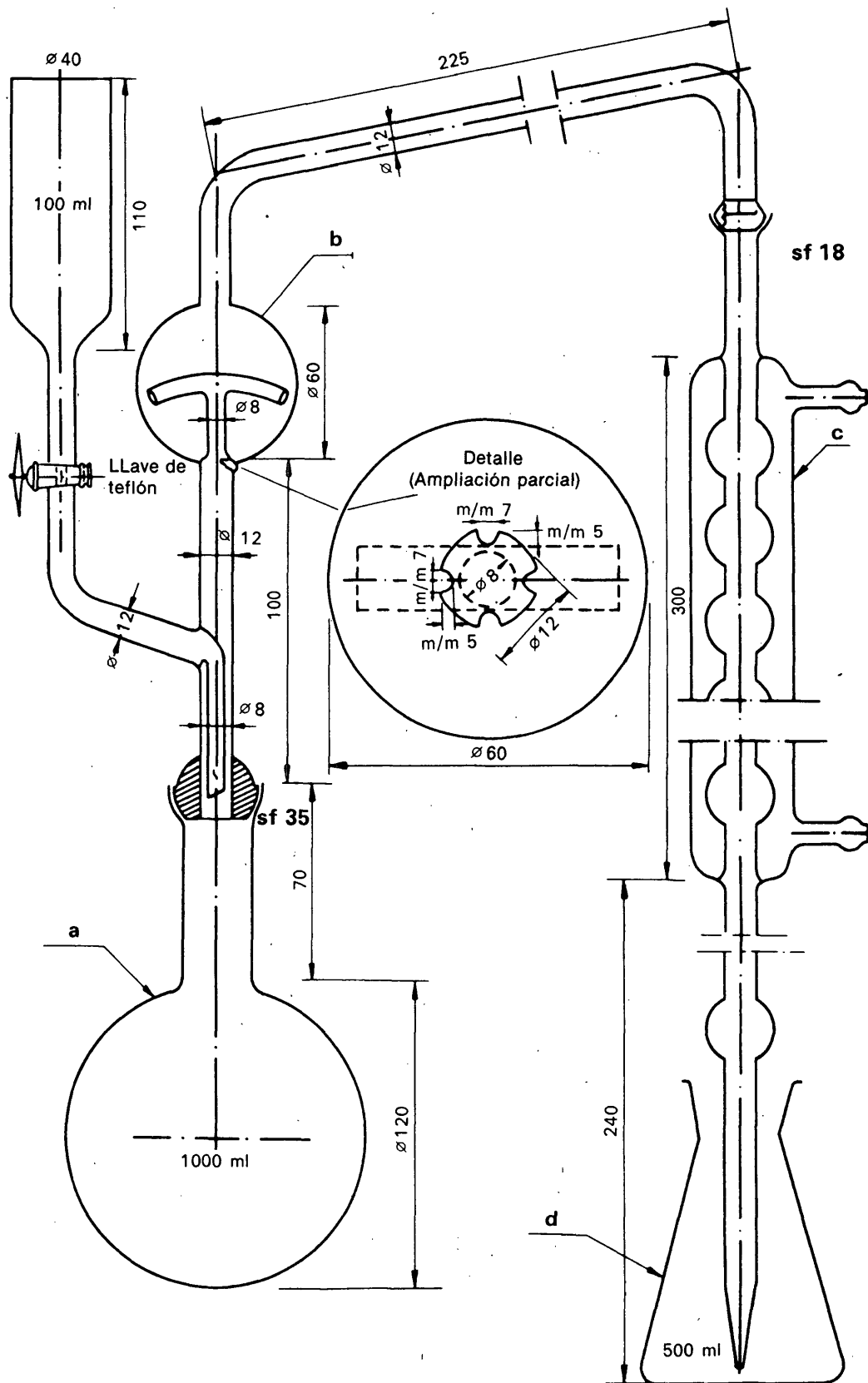


Figura 2

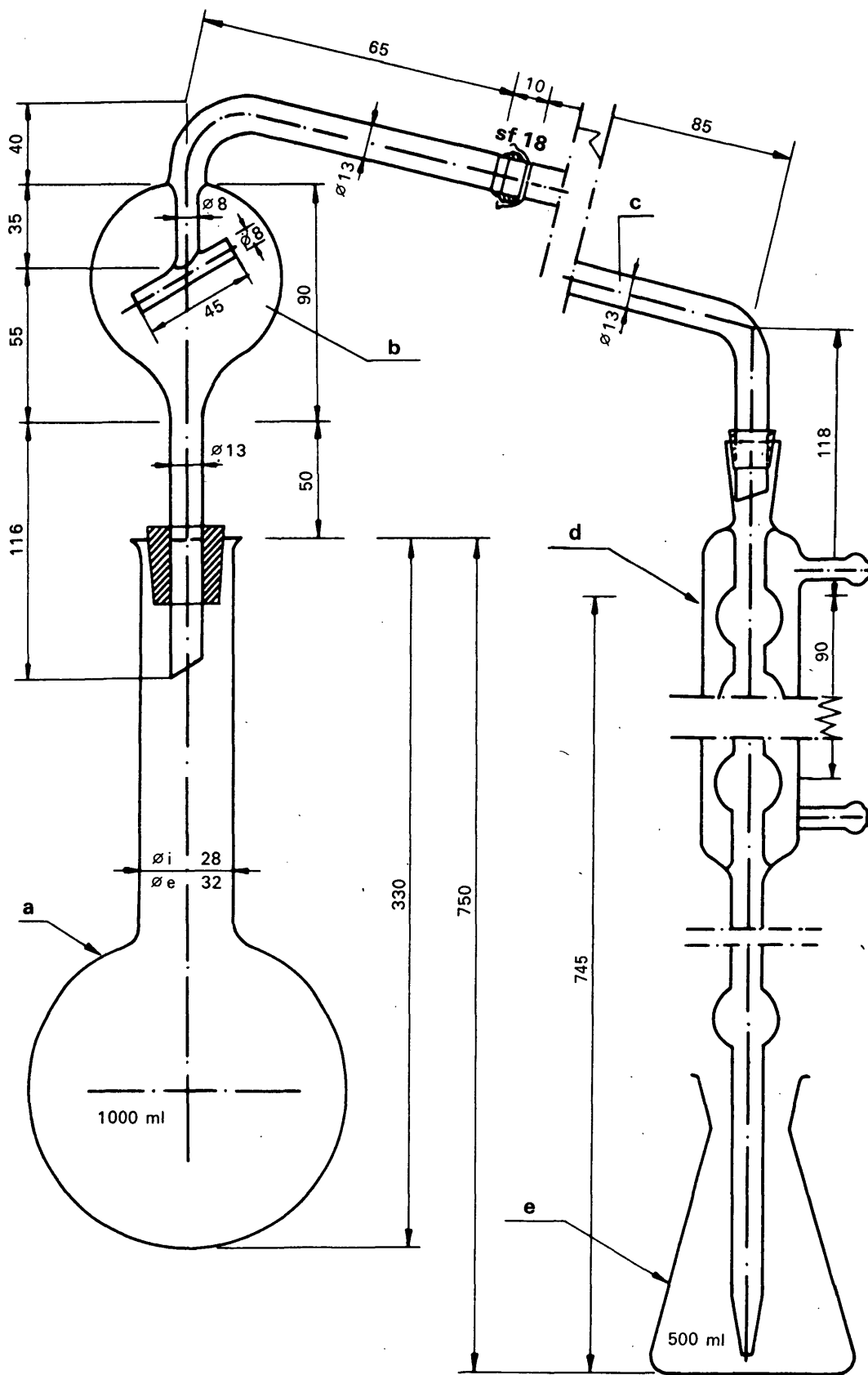


Figura 3

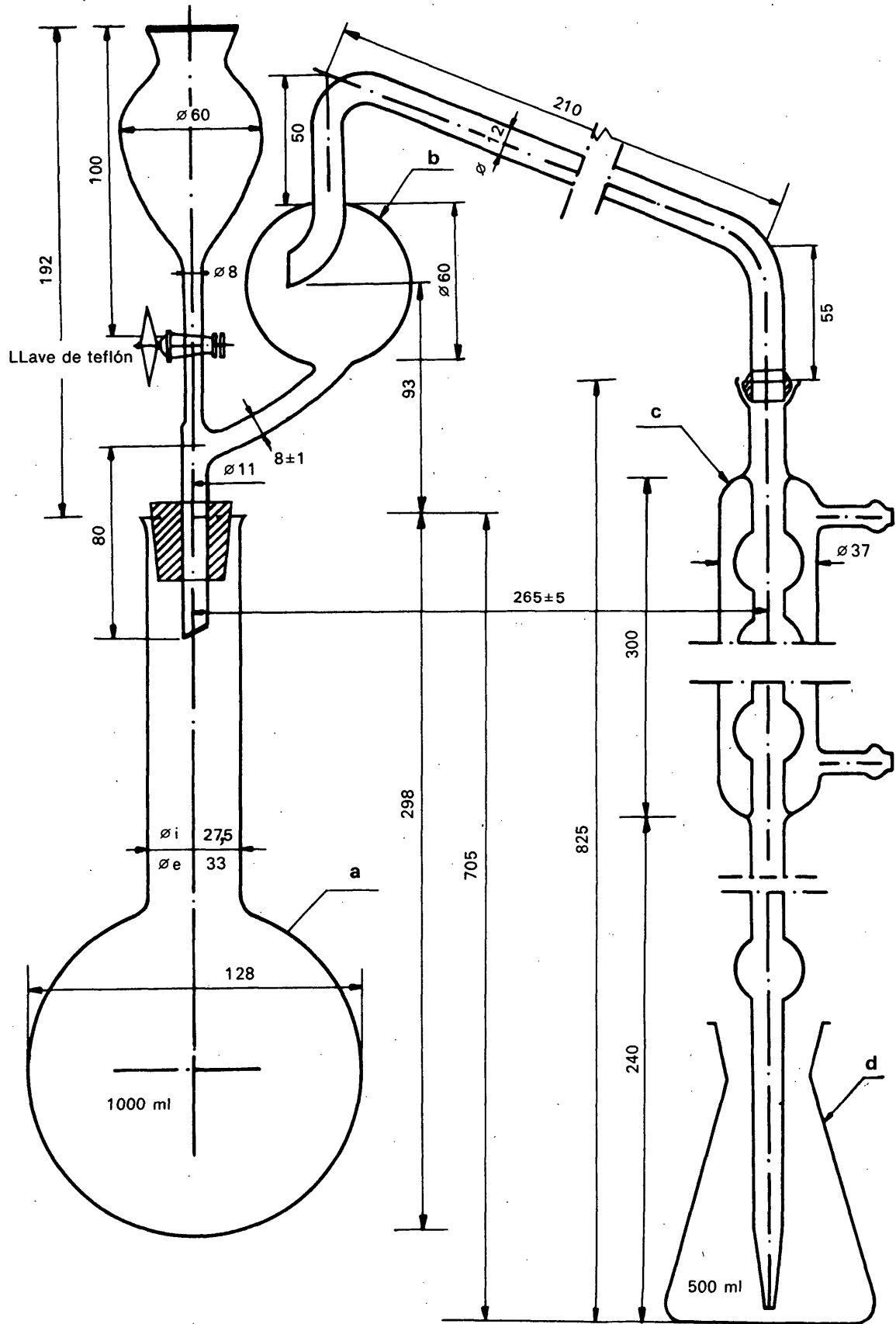


Figura 4



## Explicación de las figuras 1, 2, 3 e 4

*Figura 1*

- a) Matraz de 1 000 ml de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.
- b) Tubo de destilación con balón de seguridad unido al refrigerador por medio de una junta esférica «18» (dicha junta esférica podrá sustituirse por un tubo apropiado de goma).
- c) Embudo con llave de teflón para introducir el hidróxido de sodio (la llave podrá sustituirse por un tubo de goma provisto de una pinza Hofmann).
- d) Refrigerador de bolas (seis) con junta esférica «18» a la entrada y conectado a la salida a una alargadera de cristal por medio de un tubo de goma (cuando la conexión al tubo de alimentación se realice por medio de un tapón de goma perforado, la junta esférica podrá sustituirse por un cuello ensanchado del diámetro apropiado).
- e) Recipiente de 500 ml para recoger el destilado.

El equipo estará hecho de un cristal que no ceda sustancias alcalinas al destilado en las condiciones de uso.

*Figura 2*

- a) Matraz de 1 000 ml de fondo redondo y cuello corto con una junta esférica «35».
- b) Tubo de destilación con balón de seguridad, provisto de una junta esférica «35» a la entrada y una junta esférica «18» a la salida, y conectado por uno de sus lados a un embudo con llave de teflón, para la introducción del hidróxido de sodio.
- c) Refrigerador de bolas (seis) con junta esférica «18» a la entrada y conectada a la salida a una alargadera de cristal por medio de un tubito de goma.
- d) Recipiente de 500 ml para recoger el destilado.

El equipo estará hecho de un cristal que no ceda sustancias alcalinas al destilado en las condiciones de uso.

*Figura 3*

- a) Matraz de 1 000 ml (750 ml) de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.
- b) Tubo de destilación con balón de seguridad y junta esférica «18» a la salida.
- c) Tubo acodado con junta esférica «18» a la entrada y extremo en bisel a la salida (la conexión al tubo de destilación podrá realizarse igualmente por medio de un tubo de goma en lugar de la junta esférica).
- d) Refrigerador de bolas (seis) conectado a la salida a una alargadera de cristal por medio de un tubo de goma.
- e) Recipiente de 500 ml para recoger el destilado.

El equipo estará hecho de un cristal que no ceda sustancias alcalinas al destilado en las condiciones de uso.

*Figura 4*

- a) Matraz de 1 000 ml de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.
- b) Tubo de destilación con balón de seguridad y junta esférica «18» a la salida, y conectado por uno de sus lados a un embudo con llave de teflón, destinado a introducir el hidróxido de sodio (en sustitución de la junta esférica, se podrá utilizar igualmente un tubo de goma apropiado; la llave podrá sustituirse por un tubito de goma provisto de una pinza Hofmann apropiada).
- c) Refrigerador de bolas (seis) con junta esférica «18» a la entrada y conectado a la salida a una alargadera de cristal por medio de un tubo de goma (cuando la conexión al tubo de alimentación se realice por medio de un tubo de goma, la junta esférica se sustituirá por un cuello ensanchado del diámetro apropiado).
- d) Recipiente de 500 ml para recoger el destilado.

El equipo estará hecho de un cristal que no ceda sustancias alcalinas al destilado en las condiciones de uso.

*Métodos 2.2*

## DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO NÍTRICO Y AMONICAL

*Método 2.2.1*

## DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO NÍTRICO Y AMONICAL SEGÚN ULSCH

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno nítrico y amoniacal con reducción según Ulsch.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos nitrogenados, incluidos los abonos compuestos en los que el nitrógeno se encuentre exclusivamente en forma nítrica o en forma amoniacal y nítrica.

## 3. PRINCIPIO

Reducción de los nitratos y de los nitritos en amoníaco con hierro metálico en un medio ácido. Desplazamiento del amoníaco formado por adición de un exceso de hidróxido de sodio; destilación del amoníaco y determinación del mismo en un volumen conocido de solución de ácido sulfúrico valorado. Valoración del exceso de ácido sulfúrico por medio de una solución valorada de hidróxido de sodio o potasio.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

4.1. Ácido clorhídrico diluido: un volumen de ClH (d = 1,18) más un volumen de agua.

4.2. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N.

4.3. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio: 0,1 N, sin carbonato.

4.4. Solución de ácido sulfúrico que contenga alrededor del 30% de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (P/V), sin amoníaco.

4.5. Hierro reducido con hidrógeno (la cantidad prescrita de hierro deberá poder reducir por lo menos 0,05 g de nitrógeno nítrico).

4.6. Solución de hidróxido de sodio que contenga alrededor del 30% de NaOH (d = 1,33), sin amoníaco.

4.7. Soluciones indicadoras.

4.7.1. Indicador mixto.

Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta un litro con agua.

Solución B: disolver un gramo de azul de metileno en agua y completar hasta un litro con agua.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

- 4.7.2. Solución indicadora de rojo de metilo.
- Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario.
- Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.
- 4.8. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.
- 4.9. Nitrato de sodio para análisis.
5. EQUIPO
- Ver método 2.1.
6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA
- Ver método 1.
7. FORMA DE PROCEDER
- 7.1. Preparación de la solución para el análisis
- Ver método 2.1.
- 7.2. Análisis de la solución
- Poner en el recipiente donde se recoja el destilado 50 ml exactos de la solución de ácido sulfúrico valorado indicada en la variante a) del cuadro del método 2.1, y añadir después la cantidad apropiada de la solución indicadora elegida (4.7.1 o 4.7.2). El extremo de la alargadera conectado a la salida del refrigerador deberá encontrarse por debajo de la superficie del ácido valorado contenido en el recipiente donde se recoja el destilado.
- Por medio de una pipeta de precisión extraer, según las indicaciones de la variante a) del cuadro del método 2.1, una parte alícuota de la solución nítida y ponerla en el matraz de destilar. Añadir 350 ml de agua, 20 ml de solución de ácido sulfúrico al 30% (4.4), agitar y añadir 5 g de hierro reducido (4.5). Lavar el cuello del matraz por medio de una pipeta con varios ml de agua y colocar sobre el cuello del matraz un pequeño embudo de cristal con canuto largo. Calentar al baño María hirviendo durante una hora y lavar a continuación con varios ml de agua el canuto del embudo.
- Tomando precauciones para impedir cualquier pérdida de amoniacaco, añadir al contenido del matraz de destilar 50 ml de solución concentrada de hidróxido de sodio (4.6), o 60 ml de la misma solución en el caso de que para disolver la muestra se hubieren utilizado 20 ml de ClH (1 + 1) (4.1). Montar el destilador. Destilar a continuación el amoniaco según las indicaciones del método 2.1.
- 7.3. Prueba en blanco
- Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.
- 7.4. Prueba de control
- Antes de efectuar los análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la aplicación correcta de la técnica analítica, utilizando para ello una parte alícuota de una solución de nitrato de sodio recién preparada (4.9) que contenga de 0,045 a 0,050 g de nitrógeno.
8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO
- Expresar el resultado analítico en porcentaje de nitrógeno nítrico o de nitrógeno amoniacal y nítrico reunidos contenido en el abono tal como se recibió para el análisis.

## Método 2.2.2

## DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO NÍTRICO Y AMONIAICAL SEGÚN ARND

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno nítrico y amoniacal con reducción según Arnd (modificado para las tres variantes a), b) y c)).

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Ver método 2.2.1.

## 3. PRINCIPIO

Reducción de los nitratos y nitritos en amoníaco en una solución acuosa neutra por medio de una aleación metálica compuesta de 60% de cobre (Cu) y de 40% de magnesio (Mg) (aleación de Arnd), en presencia de cloruro de magnesio ( $Cl_2Mg$ ).

Destilación del amoníaco y determinación del mismo en un volumen conocido de solución de ácido sulfúrico valorado; valoración del exceso de ácido sulfúrico por medio de una solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

4.1. Ácido clorhídrico diluido: un volumen de  $ClH$  ( $d = 1,18$ ) más un volumen de agua.

4.2. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N

4.3. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,1 N

} para la variante a).

4.4. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,2 N

4.5. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,2 N

} para la variante b)  
(ver nota 2, método 2.1).

4.6. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,5 N

4.7. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,5 N

} para la variante c)  
(ver nota 2, método 2.1).

4.8. Solución de hidróxido de sodio, alrededor de 2 N.

4.9. Aleación de Arnd para análisis, granulometría inferior a 1,0 mm.

4.10. Solución de cloruro de magnesio al 20%.

Disolver 200 g de cloruro de magnesio ( $Cl_2Mg \cdot 6H_2O$ ) en aproximadamente 600 ml de agua en un matraz de 1 l de fondo plano. Para impedir que se produzca espuma, añadir 15 g de sulfato de magnesio ( $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ ).

Una vez disueltos, añadir 2 g de óxido de magnesio y algunos fragmentos de piedra pómez y concentrar la suspensión en 200 ml por ebullición eliminando así cualquier resto de amoníaco que pudiera estar presente en los reactivos. Enfriar, completar el volumen hasta 1 l y filtrar.

4.11. Soluciones indicadoras.

4.11.1. Indicador mixto.

Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta el litro con agua.

Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta el litro.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

4.11.2. Solución indicadora de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.

4.11.3. Solución indicadora de rojo Congo.

Disolver 3 g de rojo Congo en 1 l de agua caliente y filtrar, si es necesario, después de enfriado. Este indicador podrá utilizarse facultativamente, en lugar de los descritos anteriormente, en la neutralización de los extractos ácidos antes de la destilación, utilizando 0,5 ml por cada 100 ml de líquido que deba neutralizarse.

4.12. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

4.13. Nitrato de sodio para análisis.

5. EQUIPO

Ver método 2.1.

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

7. FORMA DE PROCEDER

7.1. Preparación de la solución para el análisis

Ver método 2.1.

7.2. Análisis de la solución

La cantidad de nitrógeno no deberá sobrepasar la cantidad máxima que se deriva del cuadro 1 en la parte alícuota extraída para el análisis. Según la variante elegida, poner en el recipiente donde se recoja el destilado la cantidad exactamente medida de solución valorada de ácido sulfúrico indicada en el cuadro del método 2.1. Añadir la cantidad apropiada de la solución indicadora elegida (4.11.1 o 4.11.2) y, si fuere necesario, la cantidad de agua que se precise para obtener un volumen mínimo de 50 ml. El extremo de la alargadera conectada a la salida del refrigerador deberá encontrarse por debajo de la superficie de la solución.

Extraer con una pipeta de precisión, según las indicaciones del cuadro 1, una parte alícuota de solución nítida. Introducirla en el matraz de destilar.

Añadir agua para obtener un volumen total de aproximadamente 350 ml (ver nota 1), 10 g de la mezcla de Arnd (4.9), 50 ml de la solución de cloruro de magnesio (4.10) y algunos fragmentos de piedra pómez (4.12). Acoplar rápidamente el matraz al destilador. Calentar ligeramente durante unos treinta minutos. Luego aumentar la temperatura para destilar el amoníaco. Prolongar la destilación alrededor de una hora. Transcurrido ese tiempo, el residuo que haya en el matraz deberá haber tomado una consistencia de jarabe. Cuando haya terminado la destilación, valorar la cantidad de ácido en exceso en el recipiente donde se recoja el destilado según las indicaciones del método 2.1.

#### Nota 1

Cuando la solución del abono sea ácida (adición de 20 ml de ClH (4.1) para disolver la muestra), la parte alícuota extraída para el análisis se neutralizará de la siguiente forma: poner en el matraz de destilar que contenga la alícuota extraída 250 ml de agua aproximadamente y la cantidad que sea necesaria de uno de los indicadores (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3). Agitar con cuidado.

Neutralizar empleando la solución 2 N de hidróxido de sodio (4.8) y acidificar de nuevo con una gota de ClH (4.1.). Proceder a continuación como se indica en el segundo párrafo del número 7.2.

#### 7.3. Prueba en blanco

Efectuar una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

#### 7.4. Prueba de control

Antes de efectuar el análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la aplicación correcta de la técnica analítica utilizando para ello una parte alícuota de una solución de nitrato de sodio recién preparada (4.13) que contenga de 0,050 a 0,150 g de nitrógeno nítrico según la variante elegida.

#### 8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Ver método 2.2.1 según Ulsch.

#### Método 2.2.3

#### DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO NÍTRICO Y AMONICAL SEGÚN DEVARDA

##### 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno nítrico y amoniacal con reducción según Devarda (modificado para las tres variantes a), b) y c)).

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Ver método 2.2.1.

## 3. PRINCIPIO

Reducción de los nitratos y nitritos en amoníaco en una solución fuertemente alcalina por medio de una aleación metálica compuesto por un 45% de aluminio (Al), un 5% de zinc (Zn) y un 50% de cobre (Cu) (aleación Devarda); destilación del amoníaco y determinación del mismo en un volumen conocido de ácido sulfúrico valorado; valoración del exceso de ácido sulfúrico por medio de una solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

4.1. Ácido clorhídrico diluido: un volumen de ClH ( $d = 1,18$ ) más un volumen de agua.

4.2. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N

4.3. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,1 N

} para la variante a).

4.4. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,2 N

4.5. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,2 N

} para la variante b)  
(ver nota 2, método 2.1).

4.6. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,5 N

4.4.7. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,5 N

} para la variante c)  
(ver nota 2, método 2.1).

4.8. Aleación de Devarda para análisis.

Granulometría:

— de 90 a 100% inferior a 0,25 mm,

— de 50 a 75% inferior a 0,075 mm.

Se aconseja envasarlos en frascos de 100 g como máximo.

4.9. Solución de hidróxido de sodio, sin amoníaco, que contenga alrededor del 30% de NaOH ( $d = 1,33$ ).

4.10. Soluciones indicadoras.

4.10.1. Indicador mixto.

Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta el litro con agua.

Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta el litro.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.



4.10.2. Solución indicadora de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior).

4.11. Etanol de 95-96°.

4.12. Nitrato de sodio para análisis.

5. EQUIPO

Ver método 2.1.

5.1. Destilador consistente en un matraz de fondo redondo de capacidad apropiada unido a un refrigerador por medio de un balón de seguridad eficaz y provisto, además, sobre el recipiente donde se recoge el destilado, de una botella lavagases para impedir posibles pérdidas de amoníaco. El tipo de aparato aprobado para efectuar esta determinación se reproduce con todas las características de montaje, en la figura 5.

5.2. Pipetas de precisión del 10, 20, 25, 50, 100 y 200 ml.

5.3. Matraz aforado de 500 ml.

5.4. Agitador rotatorio regulado de 35 a 40 revoluciones por minuto.

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1

7. FORMA DE PROCEDER

7.1. Preparación de la solución para el análisis

Ver método 2.1.

7.2. Análisis de la solución

La cantidad de nitrógeno nítrico presente en la parte alícuota extraída para el análisis no deberá sobrepasar la cantidad máxima que resulta del cuadro 1.

Según la variante elegida, poner en el recipiente donde se recoja el destilado la cantidad exactamente medida de solución valorada de ácido sulfúrico indicada en el cuadro del método 2.1. Añadir la cantidad apropiada de la solución indicadora elegida (4.10.1 o 4.10.2) y, si fuere necesario, agua para obtener un volumen mínimo de 50 ml. El extremo de la alargadera conectada a la salida del refrigerador deberá encontrarse por debajo de la superficie de la solución. Llenar la botella lavagases de agua destilada.

Por medio de una pipeta de precisión extraer, según las indicaciones del cuadro 1 del método 2.1, una parte alícuota de la solución y ponerla en el matraz de destilar.

Añadir agua al matraz de destilar para obtener un volumen de 250-300 ml, 5 ml de etanol (4.11) y 4 g de la aleación Devarda (4.8) (ver nota 2).

Tomando las precauciones que sean necesarias para evitar cualquier pérdida de amoníaco, añadir al matraz 30 ml aproximadamente de solución de hidróxido de sodio al 30% (4.9) y, si es necesario, en el caso de solubilización ácida de la muestra, una cantidad suplementaria suficiente para neutralizar el ácido clorhídrico (4.1) presente en la parte alícuota extraída para el análisis. Acoplar el matraz de destilar al aparato y asegurarse de que las conexiones queden herméticas. Agitar el matraz con precaución para mezclar el contenido.

Calentar a fuego lento de forma que el desprendimiento de hidrógeno disminuya de manera sensible al cabo de una media hora y que el líquido empiece a hervir. Aumentar la llama para que se destilen un mínimo de 200 ml de líquido en unos treinta minutos (no sobrepasar los cuarenta y cinco minutos de destilación).

Una vez terminada la destilación se separará del aparato el recipiente donde se haya recogido el destilado y se lavarán cuidadosamente la alargadera y la botella lavagases, recogiendo el agua del lavado en el recipiente de valoración. Se valora a continuación el exceso de ácido según el método 2.1.

#### Nota 2

En presencia de sales de calcio, tales como el nitrato de calcio y el nitrato amónico cálcico, será conveniente añadir, antes de la destilación y por cada gramo de abono presente en la parte alícuota, 0,700 g de fosfato de sodio ( $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para impedir la formación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### 7.3. Prueba en blanco

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

#### 7.4. Prueba de control

Antes de proceder a efectuar el análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la ejecución correcta de la técnica analítica, utilizando para ello una parte alícuota de una solución de nitrato de sodio recién preparada (4.12) que contenga de 0,050 a 0,150 g de nitrógeno nítrico según la variante elegida.

#### 8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Ver método 2.2.1.

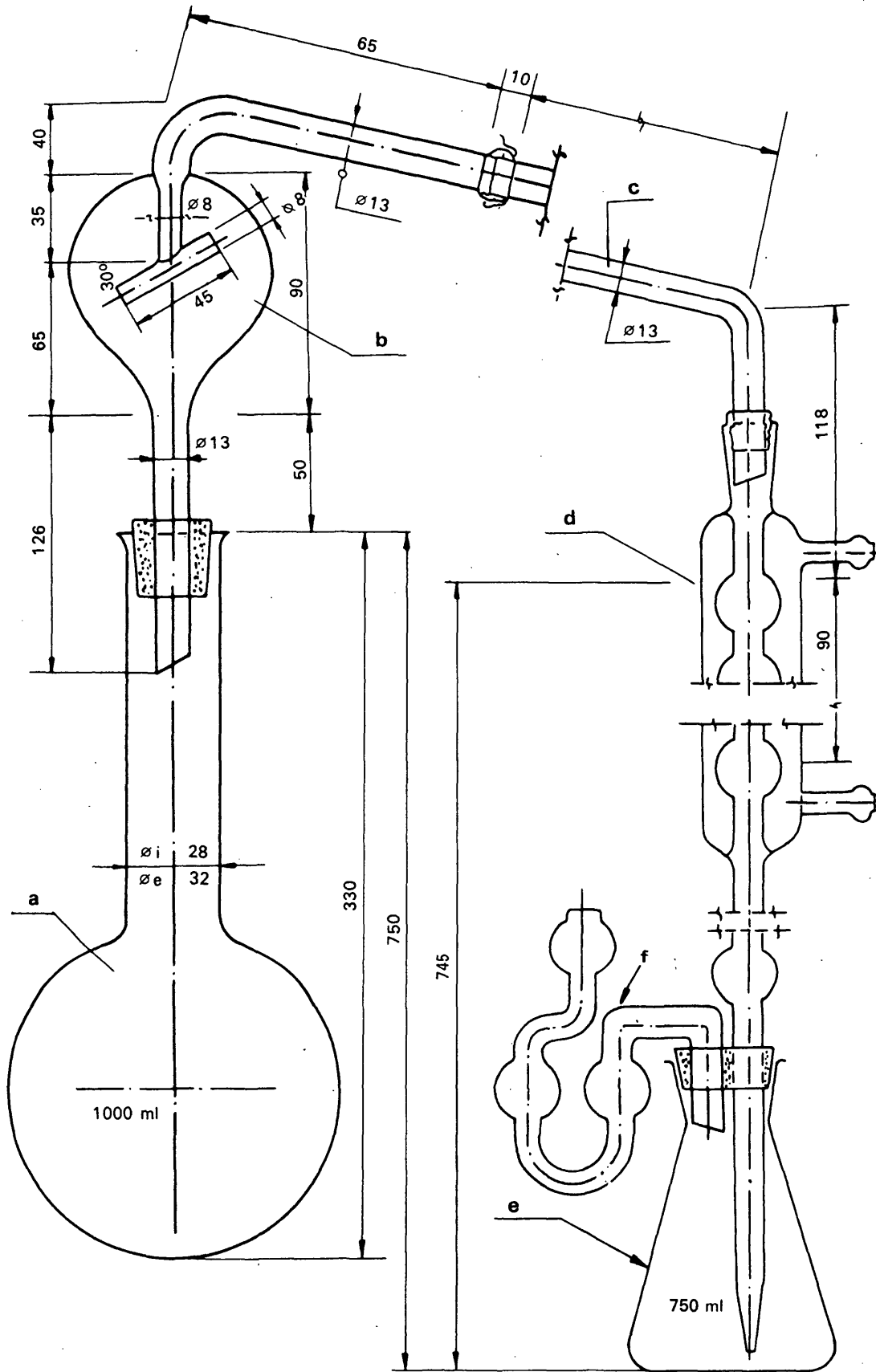


Figura 5

**Explicación de la figura 5**

- a) Matraz de 1 000 ml (750 ml) de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.
- b) Tubo de destilación con balón de seguridad y junta esférica «18» a la salida.
- c) Tubo acodado con junta esférica «18» a la entrada y «extremo en bisel» a la salida (en lugar de la junta esférica podrá utilizarse un tubo de goma apropiado para conectar el tubo al refrigerador).
- d) Refrigerador de bolas (seis) unido a la salida, por medio de un tubo de goma, a una alargadera de cristal montada sobre un tapón que sostiene igualmente una botella lavagases.
- e) Recipiente de 750 ml para recoger el destilado.
- f) Botella lavagases para impedir las pérdidas de amoniaco.

El equipo estará hecho de un cristal que no ceda sustancias alcalinas al destilado en las condiciones de uso.

*Métodos 2.3***DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO TOTAL***Método 2.3.1***DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO TOTAL EN LA CIANAMIDA CÁLCICA SIN NITRATO****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno total en la cianamida cálcica sin nitrato.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a la cianamida cálcica sin nitrato.

**3. PRINCIPIO**

Después de la kjeldahlización, el nitrógeno amoniacal que se haya formado será desplazado por hidróxido de sodio, recogido y valorado en una solución valorada de ácido sulfúrico.

**4. REACTIVOS**

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

4.1. Ácido sulfúrico diluido ( $d = 1,54$ ) (1 + 1 en volumen).

4.2. Sulfato de potasio para análisis.

4.3. Catalizador.

Oxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por valoración o una cantidad equivalente de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), de 0,95 a 1,25 g por valoración.

- 4.4. Solución de hidróxido de sodio sin amoniaco, que contenga alrededor del 30 % de NaOH (d = 1,33).
- 4.5. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N
- 4.6. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,1 N
- 4.7. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,2 N
- 4.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,2 N
- 4.9. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,5 N
- 4.10. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,5 N
- 4.11. Soluciones indicadoras.
- 4.11.1. Indicador mixto.
- Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta un litro con agua.
- Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta un litro.
- Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.
- Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; se utilizarán 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.
- 4.11.2. Solución indicadora de rojo de metilo.
- Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95° y completar hasta 100 ml con agua; filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.
- 4.12. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.
- 4.13. Sulfocianuro de potasio para análisis.
5. EQUIPO
- 5.1. Destilador, ver método 2.1.
- 5.2. Matraz de ataque de Kjeldahl de capacidad apropiada y cuello largo.
- 5.3. Pipetas de precisión de 50, 100 y 200 ml.
- 5.4. Matraz aforado de 250 ml.
6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA
- Ver método 1.

**7. FORMA DE PROCEDER****7.1. Preparación de la solución para el análisis**

Pesar, con error de 0,001 g, una toma de análisis de 1 g e introducirla en el matraz de Kjeldahl. Añadir 50 ml de ácido sulfúrico diluido (4.1), 10 a 15 g de sulfato de potasio (4.2) y uno de los catalizadores (4.3). Calentar lentamente para expulsar el agua, mantener en ebullición moderada durante dos horas, dejar enfriar y diluir con 100 a 150 ml de agua. Dejar enfriar de nuevo, trasvasar cuantitativamente la suspensión a un matraz aforado de 250 ml, enrasar con agua, agitar y filtrar con un filtro seco en un recipiente seco.

**7.2. Análisis de la solución**

Extraer con una pipeta, según la variante elegida (ver método 2.1), una alícuota de 50, 100 o 200 ml de la solución así obtenida. Destilar el amoníaco de la forma que se ha descrito en el método 2.1, teniendo cuidado de añadir al matraz de destilar una cantidad suficiente de solución de NaOH (4.4) de manera que se obtenga un fuerte exceso.

**7.3. Prueba en blanco**

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

**7.4. Prueba de control**

Antes de los análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la aplicación correcta de la técnica analítica, utilizando para ello una alícuota de una solución valorada de sulfocianuro de potasio para análisis (4.13) que corresponda más o menos a la concentración de nitrógeno de la muestra.

**8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

Expresar el resultado en porcentaje de nitrógeno (N) contenido en el abono tal como se recibió para el análisis.

Variante a):  $N\% = (50 - A) \times 0,7$ .

Variante b):  $N\% = (50 - A) \times 0,7$ .

Variante c):  $N\% = (35 - A) \times 0,875$ .

*Método 2.3.2.***DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO TOTAL EN LA CIANAMIDA CÁLCICA NITRATADA****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno total en la cianamida cálcica nitrata.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a la cianamida cálcica que contenga nitratos.

## 3. PRINCIPIO

La aplicación directa del método de Kjeldahl no es posible en el caso de las cianamidas cálcicas que contienen nitratos. Por ello, el nitrógeno nítrico se reduce al estado de nitrógeno amoniacal con ayuda de hierro metálico y de cloruro de estaño antes de la kjeldahlización.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

4.1. Acido sulfúrico ( $d = 1,84$ ).

4.2. Polvo de hierro reducido en hidrógeno.

4.3. Sulfato de potasio para análisis finamente pulverizado.

4.4. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N

4.5. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,1 N

} para la variante a) (método 2.1).

4.6. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,2 N

4.7. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,2 N

} para la variante b) (ver nota 2, método 2.1).

4.8. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,5 N

4.9. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio sin carbonatos: 0,5 N

} para la variante c) (ver nota 2, método 2.1).

4.10. Solución indicadora.

4.10.1. Indicador mixto.

Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta 1 l con agua.

Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta un litro.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

4.10.2. Indicador de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.

4.11. Solución de cloruro de estaño.

Disolver 120 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para análisis en 400 ml de ácido clorhídico concentrado puro ( $d = 1,18$ ) y completar hasta un litro con agua. La solución deberá estar completamente nítida y prepararse inmediatamente antes de su uso. Es indispensable comprobar el poder reductor del cloruro de estaño.

### Nota

Disolver 0,5 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 2 ml de ácido clorhídrico concentrado puro ( $d = 1,18$ ) y completar hasta 50 ml con agua. Añadir a continuación 5 g de sal de Seignette para análisis (tartrato doble de sodio y de potasio), y luego una cantidad suficiente de bicarbonato sódico para análisis a fin de que la solución sea alcalina con el papel de tornasol.

Valorar con ayuda de una solución de iodo 0,1 N y en presencia de una solución de almidón como indicador.

Un ml de solución de iodo 0,1 N corresponde a 0,01128 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Por lo menos el 80% del estaño total presente en la solución preparada deberá encontrarse en forma bivalente. Para la valoración deberán utilizarse por lo menos 35 ml de solución de iodo 0,1 N.

4.12. Solución de hidróxido de sodio que contenga alrededor del 30% de NaOH ( $d = 1,33$ ), sin amoníaco.

4.13. Solución patrón nítrico-amoniaco.

Pesar 2,500 g de nitrato de potasio para análisis y 10,160 g de sulfato de amonio para análisis y ponerlos en un matraz aforado de precisión de 250 ml. Disolver con agua y completar hasta 250 ml. Un ml de esta solución contiene 0,010 g de nitrógeno.

4.14. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

### 5. EQUIPO

Ver método 2.3.1.

### 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

### 7. FORMA DE PROCEDER

#### 7.1. Preparación de la solución

Pesar, con error de 0,001 g, una muestra de análisis de 1 g e introducirla en el matraz de Kjeldahl. Añadir 0,5 g de polvo de hierro (4.2) y 50 ml de cloruro de estaño, agitar y dejar reposar durante media hora aproximadamente. Transcurridos entre 10 y 20 minutos del tiempo de reposo agitar de nuevo. Añadir a continuación 10 g de sulfato de potasio (4.3) y 30 ml de ácido sulfúrico (4.1). Hacer hervir y continuar el proceso durante una hora a contar desde la aparición de humos blancos. Dejar enfriar y diluir con 100 o 150 ml de agua. Trasvasar la suspensión a un matraz aforado de 250 ml, enfriar, completar el volumen con agua, agitar y filtrar con un filtro seco en un recipiente seco. En lugar de trasvasar a continuación la suspensión para aplicar las variantes a), b) o c) utilizadas en el método 2.1, el nitrógeno amoniacal de esta solución se podrá igualmente destilar directamente después de haber añadido un exceso suficiente de hidróxido de sodio (4.12).

#### 7.2. Análisis de la solución

Extraer con una pipeta, según la variante a), b) o c) utilizada en el método 2.1, una parte alícuota de 50, 100 o 200 ml de la solución obtenida. Destilar el amoníaco según el procedimiento descrito en el método 2.1, teniendo cuidado de añadir al matraz de destilación un exceso suficiente de solución de hidróxido de sodio (4.12).



**7.3. Prueba en blanco**

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

**7.4. Prueba de control**

Antes de efectuar el análisis será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la aplicación correcta de la técnica analítica, utilizando alícuotas de la solución patrón que contengan cantidades de nitrato amoniacal y nítrico comparables a las cantidades de nitrógeno cianamídico y nítrico contenidas en la cianamida cálcica nitrata.

A tal efecto, poner en el matraz de Kjeldahl 20 ml de la solución patrón (4.13).

Efectuar el análisis siguiendo la técnica indicada en los números 7.1 y 7.2.

**8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

El resultado del análisis deberá expresarse en porcentaje de nitrógeno total (N) presente en el abono tal como se recibió para el análisis.

Variante a):  $N\% = (50 - A) \times 0,7$ .

Variante b):  $N\% = (50 - A) \times 0,7$ .

Variante c):  $N\% = (35 - A) \times 0,875$ .

*Método 2.3.2***DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO TOTAL EN LA UREA****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno total en la urea.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a los abonos de urea sin nitratos.

**3. PRINCIPIO**

Por ebullición en presencia de ácido sulfúrico, la urea se transforma cuantitativamente en amoniaco. El amoniaco así obtenido se destila en medio alcalino y el destilado se recoge en una solución valorada de ácido sulfúrico en exceso. El exceso de ácido se determina por medio de una solución valorada alcalina.

**4. REACTIVOS**

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

**4.1. Ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84).**

- 4.2. Solución de hidróxido de sodio, sin amoníaco, que contenga un 30% de NaOH ( $d = 1,33$ ).
- 4.3. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N
- 4.4. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio, sin carbonatos: 0,1 N
- 4.5. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,2 N
- 4.6. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio, sin carbonatos: 0,2 N
- 4.7. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,5 N
- 4.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio, sin carbonatos: 0,5 N
- 4.9. Solución indicadora.

} para la variante a) (método 2.1).

} para la variante b) (ver nota 2, método 2.1).

} para la variante c) (ver nota 2, método 2.1).

- 4.9.1. Indicador mixto.

Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta 1 l con agua.

Solución B: disolver 1 de azul de metileno en agua y completar hasta 1 l.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

- 4.9.2. Solución indicadora de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario. Podrán utilizarse de 4 a 5 gotas de este indicador en lugar del anterior.

- 4.10. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

- 4.11. Urea para análisis.

## 5. EQUIPO

- 5.1. Destilador, ver método 2.1.

- 5.2. Matraz aforado de 500 ml.

- 5.3. Pipetas de precisión de 25, 50 y 100 ml.

## 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

**7. FORMA DE PROCEDER****7.1. Preparación de la solución**

Pesar, con error de 0,001 g, 2,5 g de muestra. Introducir esta toma de análisis en un matraz de Kjeldahl de 300 ml y humedecerla con 20 ml de agua. Añadir, agitando al tiempo, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1) y algunas bolas de cristal para regular la ebullición. Para evitar salpicaduras, introducir en el cuello del matraz un embudo de cristal con canuto largo y calentar, primero a fuego lento y luego a fuego más fuerte, hasta que se desprendan humos blancos (treinta a cuarenta minutos).

Después de enfriar, diluir con 100 a 150 ml de agua. Trasvasar el líquido a un matraz aforado de 500 ml despreciando el posible poso insoluble y dejar enfriar hasta la temperatura ambiente. Completar el volumen con agua, mezclar y, si fuere necesario, filtrar en un recipiente seco.

**7.2. Análisis de la solución**

Extraer con la pipeta, según la variante elegida (ver método 2.1), una parte alícuota de 25, 50 o 100 ml de la solución obtenida y destilar al amoníaco según la forma de actuar descrita en el método 2.1, teniendo cuidado de añadir al matraz de destilación una cantidad suficiente de solución NaOH (4.2) para asegurar la presencia de un fuerte exceso.

**7.3. Prueba en blanco**

Efectuar una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

**7.4. Prueba de control**

Antes de efectuar el análisis será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la aplicación correcta de la técnica analítica, utilizando para ello una alícuota de una solución de urea para análisis recién preparada (4.11).

**8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

Expresar el resultado analítico en porcentaje de nitrógeno N contenido en el abono tal como se recibió para el análisis.

Variante a):  $N\% = (50 - A) \times 1,12$ .

Variante b):  $N\% = (50 - A) \times 1,12$ .

Variante c):  $N\% = (35 - A) \times 1,40$ .

*Método 2.4***DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO CIANAMÍDICO****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del nitrógeno cianamídico.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a la cianamida cálcica nitrada.

## 3. PRINCIPIO

El nitrógeno cianamídico se precipitará en forma de compuesto argéntico y se determinará en el precipitado según el método de Kjeldahl.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o completamente desmineralizada, sin dióxido de carbono o cualquier otro compuesto nitrogenado.

### 4.1. Ácido acético glacial.

### 4.2. Hidróxido de amonio que contenga 10% de amoníaco en peso ( $d = 0,96$ ).

### 4.3. Solución amoniacal de plata según Tollens.

Mezclar 500 ml de solución de nitrato de plata ( $\text{NO}_3\text{Ag}$ ) al 10% en agua que contenga 500 ml de solución de amoníaco al 10% (4.2).

No exponer innecesariamente la solución a la luz, al calor o al aire. La solución se conservará normalmente durante años: En tanto que permanezca nítida el reactivo será de buena calidad.

### 4.4. Ácido sulfúrico concentrado ( $d = 1,84$ ).

### 4.5. Sulfato de potasio para análisis.

### 4.6. Catalizador.

Óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ): de 0,3 a 0,4 g por valoración, o una cantidad equivalente de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de 0,95 a 1,25 g por valoración.

### 4.7. Solución de hidróxido de sodio, sin amoníaco, que contenga alrededor de un 30% de NaOH ( $d = 1,33$ ).

### 4.8. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N.

### 4.9. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio: 0,1 N.

### 4.10. Solución indicadora.

#### 4.10.1. Indicador mixto.

Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta 1 l con agua.

Solución B: disolver 1 g de azul de metileno con agua y completar hasta 1 l.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

4.10.2. Solución indicadora de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml y filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.

4.11. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

4.12. Sulfocianuro de potasio para análisis.

5. EQUIPO

5.1. Destilador, ver método 2.1.

5.2. Matraz aforado de 500 ml (por ejemplo: matraz de Stohmann).

5.3. Matraz de Kjeldahl de una capacidad apropiada, con cuello largo (300 a 500 ml).

5.4. Pipeta de precisión de 50 ml.

5.5. Agitador rotatorio, regulado de 35 a 40 revoluciones por minuto.

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

7. FORMA DE PROCEDER

7.1. Medida de seguridad

Al emplear cualquier solución amoniacal de plata, será absolutamente obligatorio llevar gafas de seguridad. Desde el momento en que se forme una fina membrana en la superficie del líquido, puede producirse una explosión al agitarlo y es necesario poner el máximo cuidado.

7.2. Preparación de la solución para el análisis

Pesar, con 0,001 g de error, una toma de análisis de 2,5 g y ponerla en un mortero de cristal pequeño; sirviéndose de la mano del mortero triturar tres veces con agua y después de cada trituración decantar el líquido en un matraz aforado de Stohmann de 500 ml. Lavar con un frasco lavador el mortero, la mano del mortero y el embudo, de forma que se haga pasar cuantitativamente la muestra al matraz aforado. Añadir agua al matraz hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 400 ml, y 15 ml de ácido acético glacial (4.1). Agitar en un agitador rotatorio (5.5) durante dos horas a 30—40 revoluciones por minuto.

Completar con agua hasta los 500 ml, mezclar y filtrar con un filtro seco en un recipiente seco.

El análisis deberá realizarse lo más rápidamente posible.

7.3. Análisis de la solución

Extraer con una pipeta 50 ml del filtrado y ponerlos en un vaso de precipitado de 250 ml.

Alcalinizar ligeramente con la solución de amoníaco (4.2) y añadir mientras se agita 30 ml de solución amoniacal de nitrato de plata (4.3), caliente, para precipitar el compuesto argéntico amarillo de la cianamida.

Dejar reposar hasta el día siguiente; filtrar y lavar el precipitado con agua fría hasta que desaparezca totalmente el amoníaco.

Poner el filtro y el precipitado, todavía húmedos, en un matraz de Kjeldahl, añadir de 10 a 15 g de sulfato de potasio (4.5), el catalizador (4.6) en la dosis prevista y a continuación 50 ml de agua y 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.4).

Calentar lentamente el matraz, agitando ligeramente, hasta que el contenido comience a hervir. Aumentar la llama y hacer hervir hasta que el contenido del matraz sea incoloro o ligeramente verde.

Mantener la ebullición durante un hora y dejar enfriar.

Trasvasar el líquido del matraz de ataque al matraz de destilación, añadir unos fragmentos de piedra pómez (4.11) y diluir con agua para conseguir un volumen total de unos 350 ml. Mezclar y enfriar.

Destilar el amoníaco según la variante a) del método 2.1, teniendo cuidado de añadir al matraz de destilación una cantidad suficiente de solución de NaOH (4.7) para asegurar la presencia de un exceso considerable.

7.4. **Prueba en blanco**

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

7.5. **Prueba de control**

Antes de efectuar los análisis será necesario asegurarse del buen funcionamiento del aparato y de la aplicación correcta de la técnica analítica utilizando para ello una parte alícuota, correspondiente a 0,05 g de nitrógeno, de una solución valorada de sulfocianuro de potasio (4.12).

8. **EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

Expresar el resultado en porcentaje de nitrógeno cianamídico contenido en el abono tal como se recibió para el análisis.

$$N\% = (50 - A) \times 0,56$$

*Método 2.5.*

**DETERMINACIÓN FOTOMÉTRICA DEL BIURET EN LA UREA**

1. **OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación fotométrica del biuret en la urea.

2. **ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a la urea.

3. **PRINCIPIO**

En medio alcalino, en presencia de tartrato de sodio y de potasio, el biuret formará con el cobre bivalente un complejo cúprico violeta. La densidad óptica de la solución se medirá a una longitud de onda aproximada de 546 nm (nanómetros).

#### 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada, sin dióxido de carbono ni amoníaco; la calidad del agua es particularmente importante para la presente determinación.

##### 4.1. Metanol puro.

##### 4.2. Solución de ácido sulfúrico: alrededor del 0,1 N.

##### 4.3. Solución de hidróxido de sodio: alrededor del 0,1 N.

##### 4.4. Solución alcalina de tartrato de sodio y de potasio.

En un matraz aforado de 1 l disolver 40 g de hidróxido de sodio puro en 500 ml de agua y dejar enfriar. Añadir 50 g de tartrato de sodio y de potasio ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Enrasar. Dejar reposar veinticuatro horas antes de usarlo.

##### 4.5. Solución de sulfato de cobre.

En un matraz aforado de 1 l disolver 15 g de sulfato de cobre ( $\text{SO}_4\text{CU} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 500 ml de agua. Completar hasta 1 l.

##### 4.6. Solución patrón de biuret recién preparada.

En un matraz aforado de 250 ml, disolver 0,250 g de biuret puro <sup>(1)</sup>, en el agua. Completar hasta 250 ml. Un ml de esta solución contiene 0,001 g de biuret.

##### 4.7. Solución indicadora.

En un matraz aforado de 250 ml, disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95° y completar hasta los 100 ml con agua. Filtrar si fuere necesario.

#### 5. EQUIPO.

##### 5.1. Espectrofotómetro o fotómetro de filtros, que tengan suficiente sensibilidad y precisión y permitan mediciones reproducibles de por lo menos 0,5% T <sup>(2)</sup>.

##### 5.2. Matraces aforados de 100, 250 y 1 000 ml.

##### 5.3. Pipetas de precisión aforadas de 2, 5, 10, 20, 25 y 50 ml o bureta de precisión aforada 25/0,05.

##### 5.4. Vaso de precipitado de 250 ml.

#### 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

#### 7. FORMA DE PROCEDER

##### 7.1. Curva de calibración

Ayudándose con pipetas de precisión, transferir alícuotas de 0, 2, 5, 10, 20, 25 y 50 ml de la solución patrón de biuret (4.6) a una serie de siete matraces aforados de 100 ml. Completar con agua destilada hasta un volumen aproximado de 50 ml, añadir una gota de indicador (4.7) y neutralizar, si es necesario, con ácido sulfúrico 0,1 N (4.2). Añadir mientras se agita 20 ml de la solución alcalina de tartrato (4.4) y 20 ml de la solución de sulfato de cobre (4.5).

<sup>(1)</sup> El biuret podrá purificarse previamente lavándolo con una solución amoniacal al 10% agua, acetona y secándolo en vacío.

<sup>(2)</sup> Ver número 9 «Anexo».

Nota :

Dichas soluciones deberán añadirse sirviéndose de dos buretas de precisión o, mejor, de dos pipetas de precisión aforadas.

Completar hasta 1000 ml con agua destilada, mezclar y dejar reposar durante 15 minutos a  $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efectuar las mediciones fotométricas de cada solución en una longitud de onda aproximadamente de 546 nm, utilizando como líquido de referencia la solución O de biuret, y cubetas del espesor apropiado.

Trazar a continuación la curva de calibración llevando a las ordenadas las densidades ópticas por unidad de recorrido óptico (1 cm) (K) <sup>(1)</sup>, o las densidades ópticas (E) <sup>(1)</sup>, cuando las mediciones se hubieren efectuado por medio de cubetas de igual espesor, y a las abscisas las cantidades de biuret expresadas en mg presentes en cada prueba.

#### 7.2. Preparación de la solución para el análisis

Pesar, con 0,001 g de error, 10 g de la muestra preparada. Disolverlos en un matraz aforado de 250 ml con aproximadamente 150 ml de agua y enrasar. Filtrar si es necesario.

##### Observación 1

Si los 10 g de muestra a los que se refiere el apartado anterior contuvieran más de 0,015 g de nitrógeno amoniacal, disolverlos en un vaso de precipitado de 250 ml con 50 ml de metanol (4.1). Reducir por evaporación hasta un volumen de 25 ml. Trasvasar a un matraz aforado de 250 ml. Enrasar con agua.

##### Observación 2

Eliminación de la opalescencia: si se hallaren presentes sustancias coloidales, pudieran producirse dificultades durante la filtración. En estos casos, la solución destinada al análisis se preparará de la siguiente forma: disolver los 10 g de muestra en 150 ml de agua, añadir 2 ml de ácido clorhídrico 1 N y filtrar la solución a través de dos filtros planos muy finos en un matraz aforado de 250 ml. Lavar los filtros con agua y enrasar. Continuar la operación según el procedimiento descrito en el número 7.3.

#### 7.3. Determinación

Según el contenido en biuret que se suponga existe, extraer con una pipeta aforada de precisión, 25 o 50 ml de la solución indicada en el número 7.2 e introducirlos en un matraz aforado de 100 ml. Neutraliza si es necesario con un reactivo 0,1 N (4.2 o 4.3) según el caso, utilizando el rojo de metilo como indicador y añadir, con la misma precisión que para establecer la curva de calibración, 20 ml de la solución alcalina de tartrato de sodio y de potasio (4.4) y 20 ml de la solución de sulfato de cobre (4.5). Enrasar, agitar cuidadosamente y dejar reposar quince minutos a  $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Efectuar entonces las mediciones fotométricas y calcular la cantidad de biuret presente en la urea.

<sup>(1)</sup> Ver punto 9 «Anexo».



## 8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Si C es el peso en miligramos de biuret leído en la gráfica de calibración, y V el volumen de la alícuota:

$$\% \text{ biuret} = \frac{C \times 2,5}{V}$$

## 9. ANEXO

Siendo  $J_0$  la intensidad de un haz de rayos monocromáticos (de una longitud de onda determinada) antes de su paso a través de un cuerpo transparente y J la intensidad de dicho haz después de pasar, se llamará:

— factor de transmisión:  $T = \frac{J}{J_0}$

— opacidad:  $O = \frac{J_0}{J}$

— densidad óptica:  $E = \log O$

— densidad óptica por unidad de recorrido óptico:  $k = \frac{E}{s}$

— coeficiente de densidad óptica específica:  $K = \frac{E}{c \times s}$

donde:

s = espesor de la capa en cm,

c = concentración en mg por litro,

k = factor específico para cada sustancia según la ley de Lambert-Beer.

*Métodos 2.6*

## DETERMINACIÓN DE LAS DIFERENTES FORMAS DE NITRÓGENO PRESENTES EN LA MISMA MUESTRA

*Método 2.6.1*

## DETERMINACIÓN DE LAS DIFERENTES FORMAS DE NITRÓGENO PRESENTES EN LOS ABONOS QUE CONTENGAN NITRÓGENO EN FORMA NÍTRICA, AMONÍACAL, ÚRICA Y CIANAMÍDICA

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación de las distintas formas de nitrógeno presentes en un mismo tipo de abono.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos previstos en la Directiva 76/116/CEE que contengan nitrógeno en distintas formas.

## 3. PRINCIPIO

## 3.1. Nitrógeno total soluble e insoluble

Según la lista de los abonos tipo (Anexo I de la Directiva 76/166/CEE), esta determinación se limitará a los productos que contengan cianamida cálcica.

- 3.1.1. En ausencia de nitratos, la toma de análisis se mineralizará por kjeldahlización directa.
- 3.1.2. En presencia de nitratos, la toma de análisis se mineralizará por kjeldahlización después de reducirla por medio de hierro metálico y de cloruro de estaño.

En ambos casos se determinará el amoníaco según el método 2.1.

#### Nota

Si el análisis mostrare un contenido en nitrógeno insoluble superior al 1/2%, se deducirá que el abono contiene otras formas de nitrógeno insoluble no comprendidas en la lista de la Directiva 76/116/CEE.

### 3.2. Formas de nitrógeno soluble

A partir de una misma solución de la muestra, se determinará sobre distintas partes alícuotas:

- 3.2.1. el nitrógeno total soluble:
- 3.2.1.1. en ausencia de nitratos, por kjeldahlización directa,
- 3.2.1.2. en presencia de nitratos, por kjeldahlización sobre una alícuota tomada de la solución después de reducirla según el método de Ulsch, determinándose el amoníaco, en ambos casos, según el método 2.1;
- 3.2.2. el nitrógeno total soluble, con excepción del nitrógeno nítrico, por kjeldahlización después de haber eliminado en medio ácido el nitrógeno nítrico por medio de sulfato ferroso, determinándose el amoníaco según el método 2.1;
- 3.2.3. el nitrógeno nítrico por diferencia:
- 3.2.3.1. en ausencia de cianamida cálcica, entre los números 3.2.1.2 y 3.2.2 o entre el nitrógeno total soluble (3.2.1.2) y la suma del nitrógeno amoniacal y del nitrógeno úrico (3.2.4 + 3.2.5),
- 3.2.3.2. en presencia de cianamida cálcica, entre los números 3.2.1.2 y 3.2.2 o entre el número 3.2.1.2. y la suma de los números 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;
- 3.2.4. el nitrógeno amoniacal:
- 3.2.4.1. en presencia únicamente de nitrógeno amoniacal y amoniacal más nítrico, aplicando el método 1,
- 3.2.4.2. en presencia de nitrógeno úrico y/o cianamídico, por destilación en frío después de una ligera alcalinización, recogándose el amoníaco en una solución valorada de ácido sulfúrico y determinándose según el método 2.1;
- 3.2.5. el nitrógeno úrico:
- 3.2.5.1. por transformación por medio de ureasa en amoníaco, que se determinará por medio de una solución valorada de ácido clorhídrico,
- o
- 3.2.5.2. por gravimetría con xantidrol; el biuret coprecitado podrá asimilarse al nitrógeno úrico sin cometer un gran error, pues su concentración en los abonos compuestos es, en general, muy débil,
- o

3.2.5.3. por diferencia según el cuadro siguiente:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N cianamídico	N úrico
1	ausente	presente	presente	(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	presente	presente	presente	(3.2.2) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	ausente	presente	ausente	(3.2.1.1) - (3.2.4.2)
4	presente	presente	ausente	(3.2.2) - (3.2.4.2)

3.2.6. el nitrógeno cianamídico, por precipitación como compuesto argéntico, determinándose el nitrógeno en el precipitado por el método de Kjeldahl.

#### 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada.

4.1. Sulfato de potasio para análisis.

4.2. Hierro puro para análisis, reducido con hidrógeno (la cantidad de hierro prescrita deberá poder reducir como mínimo 50 mg de nitrógeno nítrico).

4.3. Sulfocianuro de potasio para análisis.

4.4. Nitrato de potasio para análisis.

4.5. Sulfato de amonio para análisis.

4.6. Urea para análisis.

4.7. Ácido sulfúrico diluido 1 : 1 por volumen.

4.8. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N.

4.9. Solución concentrada de hidróxido de sodio.

Solución acuosa de alrededor del 30% (p/v) de NaOH, sin amoníaco.

4.10. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, sin carbonatos.

4.11. Solución de cloruro de estaño.

Disolver 120 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para análisis en 400 ml de ácido clorhídrico concentrado puro ( $d = 1,18$ ) y completar hasta 1 l con agua. La solución deberá ser perfectamente clara y prepararse inmediatamente antes de su uso.

#### Nota

Será imprescindible comprobar el poder reductor del cloruro de estaño: para ello, disolver 0,5 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 2 ml de ácido clorhídrico concentrado puro ( $d = 1,18$ ) y completar hasta 50 ml con agua. Añadir a continuación 5 g de sal de Seignette para análisis (tartrato doble de sodio y de potasio), y a continuación una cantidad suficiente de bicarbonato sódico para análisis para que la solución sea alcalina con el papel de tornasol.

Valorar con una solución de iodo 0,1 N en presencia de una solución de almidón como indicador.

Un ml de solución de iodo 0,1 N corresponde a 0,01128 g de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El 80% como mínimo del estaño total presente en la solución preparada deberá encontrarse en forma bivalente. Por tanto, para la valoración deberán utilizarse como mínimo 35 ml de solución de iodo 0,1 N.

- 4.12. Ácido sulfúrico ( $d_{20} = 1,84$ ).
- 4.13. Ácido clorhídrico diluido 1 : 1 por volumen.
- 4.14. Ácido acético: 96—100%.
- 4.15. Ácido sulfúrico: solución que contenga alrededor de un 30% de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (p/v).
- 4.16. Sulfato ferroso: ( $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en cristales.
- 4.17. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.
- 4.18. Alcohol octílico.
- 4.19. Solución saturada de carbonato de potasio.
- 4.20. Solución valorada de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio 0,1 N, sin carbonatos.
- 4.21. Solución saturada de hidróxido de bario.
- 4.22. Solución de carbonato de sodio al 10% (p/v).
- 4.23. Ácido clorhídrico 2 N.
- 4.24. Solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.
- 4.25. Solución de ureasa.
- Poner en suspensión 0,5 g de ureasa activa en 100 ml de agua destilada. Con ácido clorhídrico 0,1 N (4.24), ajustar el pH a 5,4 medido en el pH-metro.
- 4.26. Xantidrol.
- Solución al 5% en etanol o metanol (4.31) (no utilizar productos que den una fuerte proporción de materias insolubles). La solución podrá conservarse tres meses en un frasco bien tapado protegido de la luz.
- 4.27. Catalizador.
- Óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ): 0,3 a 0,4 g por valoración o una cantidad equivalente de sulfato de cobre  $5\text{H}_2\text{O}$  de 0,95 a 1,25 g por valoración.
- 4.28. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.
- 4.29. Soluciones indicadoras.
- 4.29.1. Indicador mixto.
- Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta 1 l con agua.
- Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta 1 l.

Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B.

Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; utilizar 0,5 g (10 gotas) de esta solución indicadora.

4.29.2. Solución indicadora de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.

4.30. Papeles indicadores.

Tornasol, azul de bromotimol (u otros papeles sensibles a los pH de 6 a 8).

4.31. Etanol o metanol: solución al 95%.

5. EQUIPO

5.1. Destilador.

Ver método 2.1.

5.2. Aparato para la determinación del nitrógeno amoniacal según la técnica analítica [punto 7.2.5.3] (ver figura 6).

El aparato estará constituido por un recipiente de forma especial, provisto de un cuello lateral obturable, de un tubo de unión con balón de seguridad y de un tubo perpendicular para la introducción del aire. Los tubos podrán ir acoplados al recipiente por medio de un simple tapón de caucho perforado. Será importante dar una forma conveniente a la parte final de los tubos de llegada de aire, pues las burbujas gaseosas deberán estar perfectamente repartidas en las soluciones contenidas en el recipiente y el absorbedor. El mejor dispositivo será el que esté constituido por pequeñas piezas fungiformes de un diámetro exterior de 20 mm, provistas en su extremo de 6 orificios de un mm de diámetro.

5.3. Aparato para la valoración del nitrógeno úrico según la técnica de la ureasa (7.2.6.1).

Está formado por un erlenmeyer de 300 ml, provisto de un embudo con llave y un pequeño absorbedor (ver figura 7).

5.4. Agitador mecánico rotatorio, regulado de 35 a 40 revoluciones por minuto.

5.5. pH-metro.

5.6. Armario térmico regulable.

5.7. Instrumentos de cristal:

- pipetas de precisión de 2, 5, 10, 20, 25, 50 y 100 ml,
- matraces de Kjeldahl de cuello largo, de 300 y 500 ml,
- matraces aforados de 100, 250, 500 y 1 000 ml,
- crisoles de cristal calcinado: diámetro de los poros de 5 a 15,
- morteros.

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

## 7. TÉCNICA ANALÍTICA

## 7.1. Nitrógeno total soluble e insoluble

7.1.1. *En ausencia de nitrato.*

## 7.1.1.1. Ataque

Pesar, con 0,001 g de error, una cantidad de muestra que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno. Introducirla en el matraz del destilador (5.1). Añadir de 10 a 15 g de sulfato de potasio (4.1), el catalizador (4.27) y algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Añadir a continuación 50 ml de ácido sulfúrico diluido (4.7) y agitar con prudencia. Calentar primero moderadamente removiendo de vez en cuando hasta que deje de formarse espuma. Calentar a continuación de modo que se obtenga una ebullición regular del líquido y mantenerlo así durante una hora después de que la solución se haya puesto clara, evitando, con agitaciones periódicas que partículas de materia orgánica se adhieran a las paredes del matraz. Dejar enfriar. Añadir con prudencia, mientras se agita, unos 350 ml de agua. Agitar de nuevo para que la disolución sea lo más completa posible. Dejar enfriar y conectar el matraz al destilador (5.1).

## 7.1.1.2. Destilación del amoníaco

Sirviéndose de una pipeta, poner en el vaso donde se recoja el destilado (5.1) 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.8). Añadir el indicador (4.29.1 o 4.29.2). Asegurarse de que el extremo del refrigerador se encuentre por lo menos 1 cm por debajo del nivel de la solución. Tomando las precauciones necesarias para evitar cualquier pérdida de amoníaco, añadir con prudencia al matraz de destilación una cantidad de solución concentrada de hidróxido de sodio (4.9) suficiente para alcalinizar fuertemente el líquido (en general bastarán 120 ml; podrá efectuarse un control añadiendo algunas gotas de fenoltaleína. Al final de la destilación la solución del matraz deberá ser todavía fuertemente alcalina). Regular el calentamiento del matraz para que destile aproximadamente 150 ml de líquido en media hora. Comprobar con el papel tornasol (4.30) que la destilación se haya completado. Si no fuera así, destilar 50 ml más de líquido y repetir el control hasta que el destilado suplementario dé una reacción neutra al papel de tornasol (4.30). Bajar entonces el vaso receptor, destilar algunos ml más de líquido y enjuagar el extremo del refrigerador. Valorar el exceso de ácido por medio de una solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (4.10) hasta que el indicador cambie de color.

## 7.1.1.3. Prueba en blanco

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

## 7.1.1.4. Expresión del resultado

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, utilizados para la prueba en blanco, efectuada transfiriendo al vaso receptor del aparato (5.1) 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.8),

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para el análisis,

M = peso en gramos de la muestra analizada.

7.1.2. *En presencia de nitratos*

## 7.1.2.1. Toma de análisis

Pesar, con 1 mg de error, una cantidad de muestra que no contenga más de 40 mg de nitrógeno nítrico.

**7.1.2.2. Reducción de los nitratos**

Diluir la cantidad pesada en un mortero pequeño con 50 ml de agua. Transvasar con el mínimo posible de agua destilada a un matraz de Kjeldahl de 500 ml. Añadir 5 g de hierro reducido (4.2) y 50 ml de solución de cloruro de estaño (4.11). Agitar y dejar reposar media hora. Durante el reposo, agitar de nuevo a los diez y veinte minutos.

**7.1.2.3. Kjeldahlización**

Añadir 30 ml de ácido sulfúrico (4.12), 5 g de sulfato de potasio (4.1), la cantidad prescrita de catalizador (4.27) y algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Calentar lentamente el matraz ligeramente inclinado. Aumentar poco a poco la temperatura de calentamiento y agitar frecuentemente la solución para que el posible sedimento vuelva a estar en suspensión. El líquido se oscurecerá y luego se aclarará, formándose una suspensión amarillo-verde de sulfato de hierro anhidro. Continuar el calentamiento durante una hora después de que se haya obtenido una solución clara, manteniendo una ligera ebullición. Dejar enfriar. Diluir con precaución con un poco de agua y añadir poco a poco otros 100 ml de agua. Agitar y transvasar el contenido del matraz a un matraz aforado de 500 ml. Enjuagar el matraz varias veces con agua destilada. Enrasar con agua. Mezclar. Filtrar con filtro seco en un recipiente seco.

**7.1.2.4. Análisis de la solución**

Transvasar con una pipeta de precisión una parte alícuota de la solución que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno al matraz del destilador (5.1). Diluir hasta 350 ml con agua destilada, añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.28), conectar el matraz al destilador y continuar la determinación como se describe en el número 7.1.1.2.

**7.1.2.5. Prueba en blanco**

Ver el número 7.1.1.3.

**7.1.2.6. Expresión del resultado**

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio 0,2 N utilizados para la prueba en blanco, efectuada transfiriendo al vaso receptor del destilador (5.1) 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.8).

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la parte alícuota extraída conforme al número 7.1.2.4.

**7.2. Formas de nitrógeno soluble****7.2.1. Preparación de la solución para el análisis**

Pesar, con 0,001 g de error, 10 g de muestra e introducirla en un matraz aforado de 500 ml.

**7.2.1.1. Abonos que no contengan nitrógeno cianamídico**

Añadir al matraz 50 ml de agua y a continuación 20 ml de ácido clorhídrico diluido (4.13). Agitar y dejar reposar hasta que cese el posible desprendimiento de dióxido de carbono. Añadir a continuación 400 ml de agua y agitar durante media hora con el agitador mecánico rotatorio (5.4). Enrasar con agua, mezclar y filtrar con filtro seco en un recipiente seco.

7.2.1.2. **Abonos que contengan nitrógeno cianamídico**

Añadir al matraz 400 ml de agua y algunas gotas de rojo de metilo (4.29.2). Si fuere necesario, acidificar la solución con ácido acético (4.14). Añadir 15 ml de ácido acético (4.14). Agitar con el agitador rotatorio durante dos horas (5.4). Si fuere necesario, reacidificar la solución en el transcurso de la operación con ácido acético (4.14). Enrasar con agua, mezclar, filtrar inmediatamente con un filtro seco en un recipiente seco y proceder sin demora a efectuar la determinación del nitrógeno cianamídico.

En ambos casos, determinar las distintas formas solubles de nitrógeno el mismo día en que se haga la solución, comenzando por el nitrógeno cianamídico y el nitrógeno úrico si estuvieren presentes.

7.2.2. **Nitrógeno total soluble**

2.2.2.1. **En ausencia de nitratos**

Por medio de una pipeta, transferir a un matraz de Kjeldahl de 300 ml una alícuota del filtrado (7.2.1.1 o 7.2.1.2.) que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12), 0,4 g de óxido de cobre o 1,25 g de sulfato de cobre (4.27), y algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Calentar primero moderadamente para iniciar el ataque y a continuación más vivamente hasta que el líquido se vuelva incoloro o ligeramente verdoso y aparezcan claramente humos blancos. Después de enfriada, transvasar la solución al matraz de destilación, diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Conectar el matraz al destilador (5.1) y continuar la determinación como se describe en el número 7.1.1.2.

7.2.2.2. **En presencia de nitratos**

Sirviéndose de una pipeta, transferir a un erlenmeyer de 500 ml una alícuota del filtrado (7.2.1.1 o 7.2.1.2) que no contenga más de 40 g de nitrógeno (en esta fase de análisis, la cantidad total de nitrógeno presente en la solución no tiene importancia). Añadir 10 ml de ácido sulfúrico al 30% (4.15), 5 g de hierro reducido (4.2) y cubrir inmediatamente el erlenmeyer con un cristal de reloj. Calentar ligeramente hasta que la reacción sea viva pero no tumultuosa. En ese momento detener el calentamiento y dejar reposar un mínimo de tres horas a temperatura ambiente. Con agua, transvasar el líquido a un frasco aforado de 250 ml despreciando el hierro no disuelto. Enrasar con agua. Mezclar con cuidado. Con una pipeta poner en un matraz de Kjeldahl de 300 ml una alícuota que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12), 0,4 g de óxido de cobre o 1,25 g de sulfato de cobre (4.27), y algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Calentar primero moderadamente para iniciar el ataque y a continuación más vivamente hasta que el líquido se vuelva incoloro o ligeramente verdoso y aparezcan claramente humos blancos. Después de enfriada, transvasar la solución al matraz de destilación, diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Conectar el matraz al destilador (5.1) y continuar la determinación como se describe en el número 7.1.1.2.

7.2.2.3. **Prueba en blanco**

Ver número 7.1.1.3.

7.2.2.4. **Expresión del resultado**

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para la prueba en blanco, efectuada poniendo en el vaso receptor del destilador (5.1) 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.8),

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la parte alícuota extraída conforme a los números 7.2.2.1 o 7.2.2.2.



7.2.3. *Nitrógeno total soluble excluido el nitrógeno nítrico*

Con una pipeta de precisión, transferir a un matraz de Kjeldahl de 300 ml una alícuota del filtrado (7.2.1.1 o 7.2.1.2) que no contenga más de 50 mg de nitrógeno para determinar. Diluir hasta 100 ml con agua, añadir 5 g de sulfato ferroso (4.16), 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12) y algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Calentar moderadamente y a continuación aumentar el calor hasta que aparezcan humos blancos. Continuar el ataque durante quince minutos. Detener el calentamiento, introducir óxido de cobre (4.27) como catalizador y mantener la solución a la temperatura necesaria para que sigan desprendiéndose humos blancos durante quince minutos. Después de enfriado, transvasar el contenido del matraz de Kjeldahl al matraz del destilador (5.1). Diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.28). Acoplar el matraz al destilador y continuar la valoración como se describe en el número 7.1.1.2.

7.2.3.1. Prueba en blanco

Ver número 7.1.1.3.

7.2.3.2. Expresión del resultado

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para la prueba en blanco, efectuada poniendo en el vaso receptor del destilador (5.1) 50 ml de la solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.8),

A = ml de la solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída para la determinación.

7.2.4. *Nitrógeno nítrico*

7.2.4.1. En ausencia de cianamida cálcica

Se obtendrá por la diferencia entre los resultados obtenidos en los números 7.2.2.4 y 7.2.3.2 y entre el resultado obtenido en el número 7.2.2.4 y la suma de los resultados obtenidos en los números 7.2.5.2 ó 7.2.5.5 y 7.2.6.3 ó 7.2.6.5 ó 7.2.6.6.

7.2.4.2. En presencia de cianamida cálcica

Se obtendrá por la diferencia entre los resultados obtenidos en los números 7.2.2.4 y 7.2.3.2 y entre el resultado obtenido en el número 7.2.2.4 y la suma de los resultados obtenidos en los números 7.2.5.2 ó 7.2.5.5 y 7.2.6.3 ó 7.2.6.5 ó 7.2.6.6.

7.2.5. *Nitrógeno amoniacal*

7.2.5.1. En presencia únicamente de nitrógeno amoniacal o de nitrógeno amoniacal más nitrógeno nítrico

Con una pipeta poner en el matraz del destilador (5.1) una alícuota del filtrado (7.2.1.1) que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno amoniacal. Añadir agua para obtener un volumen total aproximado de 350 ml y algunos fragmentos de piedra pómez (4.28) para facilitar la ebullición. Acoplar el matraz al destilador, añadir 20 ml de sosa (4.9) y destilar como se describe en el número 7.1.1.2.

7.2.5.2. Expresión del resultado

$$\% N (\text{amoniacal}) = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para la prueba en blanco, efectuada transfiriendo al vaso receptor del destilador (5.1) 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.8),

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la parte alícuota extraída para la determinación.

#### 7.2.5.3. En presencia de nitrógeno úrico y/o cianamídico

Con una pipeta, poner en el matraz bien seco del aparato (5.2) una alícuota del filtrado (7.2.1.1 o 7.2.1.2) que contenga como máximo 20 mg de nitrógeno amoniacal. Montar a continuación el destilador. Con una pipeta, poner en el erlenmeyer de 300 ml 50 ml de una solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N (4.17) y suficiente agua destilada para que el nivel del líquido se sitúe unos 5 cm por encima de la boca del tubo de llegada. Introducir, por el cuello lateral del recipiente de desprendimiento, agua destilada de manera que se alcance un volumen aproximado de 50 ml. Para evitar la formación de espuma durante el paso de la corriente de aire, añadir algunas gotas de alcohol octílico (4.18).

Alcalinizar con 50 ml de solución saturada de carbonato de potasio (4.19) y comenzar inmediatamente a expulsar de la suspensión fría el amoníaco liberado. La fuerte corriente de aire necesaria para ello (caudal de 3 l por minuto aproximadamente) se purificará previamente haciéndola pasar por frascos de lavado que contengan ácido sulfúrico diluido e hidróxido de sodio diluido. En lugar de utilizar aire a presión se podrá también operar haciendo el vacío, por medio de una bomba, a condición de que la conexión entre el recipiente que sirva para recoger el amoníaco y el tubo de introducción sea lo suficientemente hermética. Normalmente, la eliminación del amoníaco se habrá completado en tres horas. No obstante, convendrá asegurarse de ello cambiando el vaso receptor. Una vez terminada la operación, retirar dicho vaso del destilador, enjuagar el extremo del tubo de llegada y las paredes del vaso con un poco de agua destilada. Valorar el exceso de ácido con una solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (4.20) hasta que indicador cambie al gris (4.29.1).

#### 7.2.5.4. Prueba en blanco

Ver número 7.1.1.3

#### 7.2.5.5. Expresión del resultado

$$\% \text{ N (amoniacal)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N utilizados para la prueba en blanco, efectuada transfiriendo al erlenmeyer del aparato (5.2) 50 ml de la solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N (4.17),

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída para el análisis.

#### 7.2.6. Nitrógeno úrico

##### 7.2.6.1. Método de la ureasa

Con una pipeta, poner en un matraz aforado de 50 ml una alícuota del filtrado (7.2.1.1 o 7.2.1.2) que no contenga más de 250 mg de nitrógeno úrico. Para precipitar los fosfatos, añadir solución

saturada de hidróxido de bario (4.21) hasta que deje de producirse precipitado. Eliminar a continuación el exceso de iones de bario y de calcio que pudiera haber disueltos con ayuda de la solución de carbonato de sodio al 10% (4.22).

Dejar que se deposite y comprobar si la precipitación es total. Enrasar, mezclar y filtrar a través de un filtro plegado. Con una pipeta de precisión, extraer 50 ml del filtrado y ponerlos en el erlenmeyer de 300 ml del aparato (5.3). Acidificar por medio de ácido clorhídrico 2 N (4.23) hasta un pH de 3,0 medido en el pH-metro (5.5). Aumentar a continuación el pH a 5,4 con ayuda de hidróxido de sodio 0,1 N (4.20).

Para evitar las pérdidas de amoníaco durante la descomposición por la ureasa, cerrar el erlenmeyer con un tapón provisto de un embudo con llave y de una pequeña botella lavagases que contendrá exactamente 2 ml de solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (4.24). Introducir por el embudo 20 ml de solución de ureasa (4.25) y dejar reposar durante una hora a 20—25 °C. Con una pipeta de precisión introducir a continuación 25 ml de solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (4.24) en el embudo, dejarla caer en la solución y enjuagar a continuación con un poco de agua. Transferir el contenido del recipiente protector a la solución contenida en el erlenmeyer. Valorar por retroceso el exceso de ácido con la solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (4.20) hasta la obtención de un pH de 5,4 medido en el pH-metro (5.5).

7.2.6.2. Prueba en blanco

Ver el número 7.1.1.3

7.2.6.3. Expresión del resultado

$$\% \text{ N (úrico)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N utilizados para la prueba en blanco, efectuada exactamente en las mismas condiciones que el análisis,

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída para el análisis.

Observaciones

1. Después de la precipitación por las soluciones de hidróxido de bario y de carbonato de sodio, enrasar, filtrar y neutralizar lo más rápidamente posible.
2. El control de la valoración podrá efectuarse igualmente por medio del indicador (4.29.2), pero entonces el punto de viraje resultará más difícil de observar.

7.2.6.4. Método gravimétrico al xantidrol

Con una pipeta de precisión, poner en un vaso de precipitado de 250 ml una alícuota del filtrado (7.2.1.1 o 7.2.1.2) que no contenga más de 20 mg de urea. Añadir 40 ml de ácido acético (4.14). Agitar con una varilla de cristal durante un minuto. Dejar que se deposite el posible precipitado durante cinco minutos. Filtrar con un filtro plano en un vaso de precipitado de 100 ml, lavar con algunos ml de ácido acético (4.14) y luego añadir al filtrado, gota a gota, 10 ml de xantidrol (4.26) agitando continuamente con una varilla de cristal. Dejar reposar hasta que aparezca el precipitado y entonces agitar de nuevo durante uno o dos minutos. Dejar reposar una hora y media. Filtrar a través de un crisol filtrante de cristal, previamente secado y tarado, apretando ligeramente; lavar tres veces con 5 ml de etanol (4.31) sin preocuparse por eliminar todo el ácido acético. Colocarlo en el armario térmico y mantenerlo una hora a 130 °C (no sobrepasar los 145 °C). Dejar enfriar en un desecador y pesar.

7.2.6.5. Expresión del resultado

$$\% \text{ N úrico + biuret} = \frac{6,67 \times m}{M}$$

donde

m = peso en gramos del precipitado obtenido,

M = peso expresado en gramos de la muestra, presente en la alícuota extraída para la determinación.

Efectuar las correcciones para la prueba en blanco. El biuret, en general, puede ser asimilado al nitrógeno úrico sin gran error, pues la cantidad del mismo presente en los abonos compuestos es pequeña, en valor absoluto.

7.2.6.6. Método por diferencia

El nitrógeno úrico podrá también calcularse conforme a la tabla siguiente:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N cianamídico	N úrico
1	ausente	presente	presente	$(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)$
2	presente	presente	presente	$(7.2.3.2) - (7.2.5.5 + 7.2.7)$
3	ausente	presente	ausente	$(7.2.2.4) - (7.2.5.5)$
4	presente	presente	ausente	$(7.2.3.2) - (7.2.5.5)$

7.2.7. Nitrógeno cianamídico

Extraer del filtrado (7.2.1.2) una alícuota que contenga de 10 a 30 mg de nitrógeno cianamídico e introducirla en un vaso de precipitado de 250 ml. Continuar el análisis según el método 2.4.

8. COMPROBACIÓN DE LOS RESULTADOS

- 8.1. En ciertos casos podrá encontrarse una diferencia entre el nitrógeno total obtenido directamente sobre una pesada de la muestra (7.1) y el nitrógeno total soluble (7.2.2). No obstante, esta diferencia no deberá ser superior al 0,5%. En caso contrario, el abono contendrá formas de nitrógeno insoluble no incluidas en la lista de la Directiva 76/116/CEE.
- 8.2. Antes de cada análisis, será necesario asegurarse del buen funcionamiento de los aparatos y de la aplicación correcta de las técnicas analíticas, utilizando para ello una solución patrón que contenga las diferentes formas de nitrógeno en proporciones parecidas a la de la muestra para análisis. Esta solución patrón se preparará a partir de soluciones valoradas de sulfocianuro de potasio (4.3), de nitrato de potasio (4.4), de sulfato de amonio (4.5) y de urea (4.6).

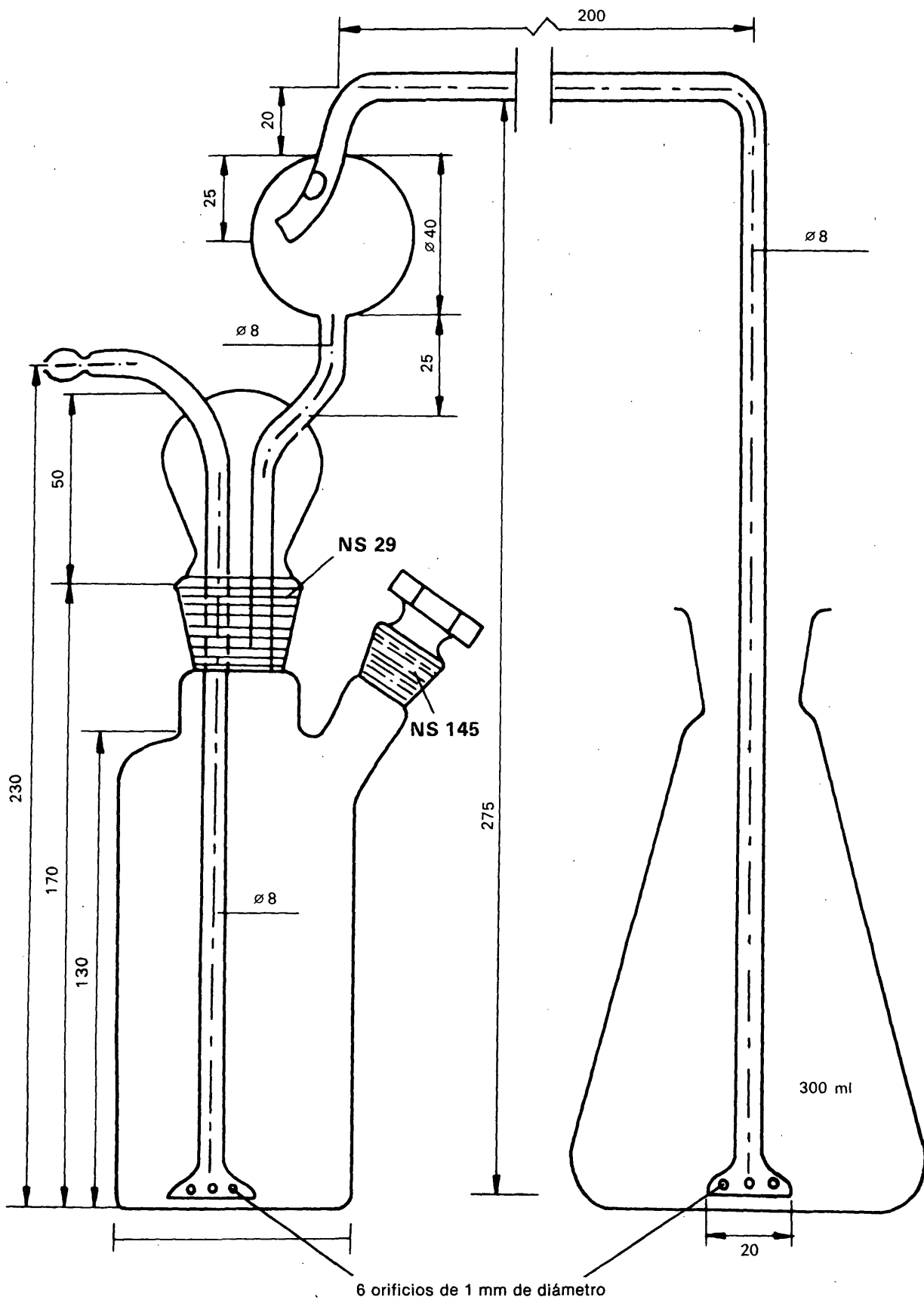


Figura 6

Aparato para la determinación del nitrógeno amoniacal  
(7.2.5.3)

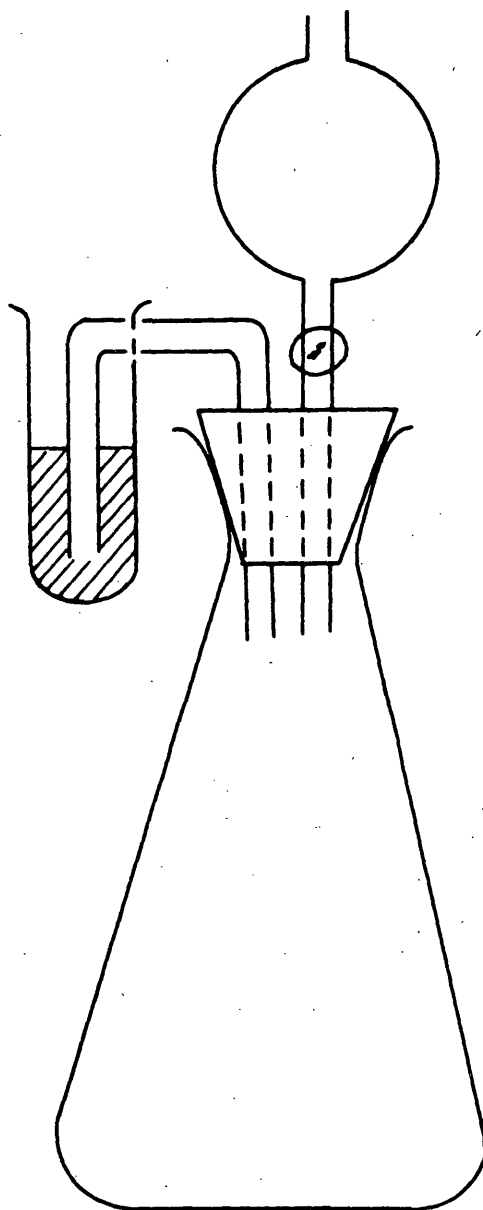


Figura 7

Aparato para la valoración del nitrógeno úrico  
(7.2.6.1)

## Método 2.6.2

**DETERMINACIÓN DE LAS DIFERENTES FORMAS DE NITRÓGENO PRESENTES EN LOS ABONOS QUE CONTENGAN NITRÓGENO SOLAMENTE EN FORMA NÍTRICA, AMONIACAL Y ÚRICA**

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar un método simplificado para la determinación de las diferentes formas de nitrógeno en abonos que sólo lo contengan en forma nítrica, amoniacal y úrica.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos enumerados en la Directiva 76/116/CEE que contengan exclusivamente nitrógeno en forma nítrica, amoniacal y úrica.

## 3. PRINCIPIO

A partir de una misma solución de la muestra, se determinará sobre distintas partes alícuotas:

## 3.1. el nitrógeno total:

3.1.1. en ausencia de nitratos, por kjeldahlización directa de la solución,

3.1.2. en presencia de nitratos, por kjeldahlización sobre una alícuota procedente de la solución después de reducirla según Ulsch, y habiéndose determinado el amoniaco, en ambos casos, como se describe en el método 2.1;

3.2. el nitrógeno total soluble, con excepción del nitrógeno nítrico, por kjeldahlización, previa eliminación en medio ácido del nitrógeno nítrico por medio de sulfato ferroso, habiéndose determinado el amoniaco como se describe en el método 2.1;

3.3. el nitrógeno nítrico, por la diferencia entre los números 3.1.2 y 3.2 y/o entre el nitrógeno total soluble (3.1.2) y la suma del nitrógeno amoniacal y úrico (3.4 + 3.5);

3.4. el nitrógeno amoniacal, por destilación en frío en medio ligeramente alcalino; el amoniaco se recogerá en un volumen conocido de una solución valorada de ácido sulfúrico y se determinará según el método 2.1;

3.5. el nitrógeno úrico,

bien sea

3.5.1. por transformación en amoniaco utilizando ureasa, valorándose el amoniaco con una solución valorada de ácido clorhídrico,

3.5.2. por gravimetría al xantidrol; el biuret coprecipitado podrá asimilarse al nitrógeno úrico sin gran error, pues la cantidad del mismo presente en los abonos compuestos es generalmente débil, en valor absoluto,

bien sea

3.5.3. por diferencia, según el cuadro siguiente.

Caso	N nítrico	N amoniacal	N uréico
1	ausente	presente	(3.1.1) - (3.4)
2	presente	presente	(3.2) - (3.4)

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada.

4.1. sulfato de potasio para análisis.

4.2. Hierro para análisis, reducido por hidrógeno (la cantidad prescrita de hierro deberá poder reducir por lo menos 50 mg de nitrógeno nítrico).

4.3. Nitrato de potasio para análisis.

4.4. Sulfato de amonio para análisis.

4.5. Urea para análisis.

4.6. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N.

4.7. Solución concentrada de hidróxido de sodio.

Solución acuosa al 30% (p/v) aproximadamente de NaOH sin amoniaco.

4.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, sin carbonatos.

4.9. Acido sulfúrico ( $d_{20} = 1,84$ ).

4.10. Acido clorhídrico diluido 1:1 por volumen.

4.11. Acido acético 96—100%.

4.12. Acido sulfúrico

Solución que contenga alrededor del 30% del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (p/v), sin amoniaco.

4.13. Sulfato ferroso en cristales ( $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

4.14. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.

4.15. Alcohol octílico.

4.16. Solución saturada de carbonata de potasio.

4.17. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N.

4.18. Solución saturada de hidróxido de bario.

4.19. Solución de carbonato de sodio al 10% (p/v).

4.20. Ácido clorhídrico 2 N.

4.21. Solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.

4.22. Solución de ureasa.

Poner en suspensión 0,5 mg de ureasa activa en 100 ml de agua destilada. Con ayuda de ácido clorhídrico 0,1 N (4.21), ajustar el pH a 5,4; medirlo en el pH-metro (5.5).

4.23. Xantidrol.

Solución al 5% en etanol o metanol (4.28) [no utilizar productos con fuerte contenido de insolubles]. La solución podrá conservarse hasta tres meses en un frasco bien cerrado, protegido de la luz.



- 4.24. Catalizador.  
Oxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por valoración o una cantidad equivalente de sulfato de cobre 5H<sub>2</sub>O de 0,95 a 1,25 g por valoración.
- 4.25. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.
- 4.26. Soluciones indicadoras.
- 4.26.1. Indicador mixto.  
Solución A: disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar hasta 1 l con agua.  
Solución B: disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar hasta 1 l.  
Mezclar un volumen de la solución A con dos volúmenes de la solución B. Este indicador será violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.
- 4.26.2. Solución indicadora de rojo de metilo.  
Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°; completar hasta 100 ml con agua y filtrar si es necesario. Se podrá utilizar este indicador (4 o 5 gotas) en lugar del anterior.
- 4.27. Papeles indicadores  
Tornasol, azul de bromotimol (u otros papeles sensibles a los pH de 6 a 8).
- 4.28. Etanol o metanol: solución a 95°.
5. EQUIPO
- 5.1. Destilador (ver método 2.1).
- 5.2. Aparato para la determinación del nitrógeno amoniacal la técnica analítica (7.5.1).  
Ver método 2.6.1 y figura 6.
- 5.3. Aparato para la valoración del nitrógeno uréico según la técnica de la ureasa (7.6.1).  
Ver método 2.6.1 y figura 7.
- 5.4. Agitador mecánico rotatorio de 35 a 40 revoluciones por minuto.
- 5.5. pH-metro.
- 5.6. Instrumentos de cristal:  
— pipetas de precisión de 2, 5, 10, 20, 25, 50 y 100 ml,  
— matraz de Kjeldahl de cuello largo de 300 y 500 ml,  
— matraces aforados de 100, 250, 500 y 1 000 ml,  
— crisoles de cristal calcinado: diámetro de los poros 5 a 15 µm,  
— morteros.
6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA  
Ver método 1.

## 7. FORMA DE PROCEDER

### 7.1. Preparación de la solución el análisis

Pesar, con 1 mg de error, 10 g de muestra e introducirlos en un matraz aforado de 500 ml. Añadir al matraz 50 ml de agua y luego 20 ml de ácido clorhídrico diluido (4.10). Agitar y dejar reposar hasta que cese el posible desprendimiento de dióxido de carbono. Añadir a continuación 400 ml de agua y agitar durante media hora con el agitador (5.4). Enrasar con agua, mezclar y filtrar con un filtro seco en un recipiente seco.

### 7.2. Nitrógeno total

#### 7.2.1. En ausencia de nitratos

Con una pipeta, transferir a un matraz de Kjeldahl de 300 ml una alícuota del filtrado (7.1) que contenga como máximo 100 g de nitrógeno. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9), 0,4 g de óxido de cobre o 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) y algunas bolas de cristal para que la ebullición sea regular. Calentar moderadamente para iniciar el ataque, luego más vivamente hasta que el líquido se vuelva incoloro o ligeramente verdoso y aparezcan claramente humos blancos. Después de enfriada, transvasar la solución al matraz de destilación, diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.25). Acoplar el matraz al destilador (5.1) y continuar el análisis como se describe en el número 7.1.1.2 del método 2.6.1.

#### 7.2.2. En presencia de nitratos

Sirviéndose de una pipeta, transferir a un erlenmeyer de 500 ml una alícuota del filtrado (7.1) que no contenga más de 40 mg de nitrógeno nítrico. En esta fase del análisis, la cantidad total de nitrógeno no tiene importancia. Añadir 10 ml de ácido sulfúrico al 30% (4.12), 5 g de hierro reducido (4.2) y cubrir inmediatamente el erlenmeyer con un cristal de reloj. Calentar ligeramente hasta que la reacción sea viva pero no tumultuosa. En ese momento retirar del fuego y dejar reposar un mínimo de tres horas a temperatura ambiente. Trasvasar el líquido a un matraz aforado de 250 ml prescindiendo del hierro no disuelto. Enrasar con agua. Mezclar cuidadosamente con una pipeta, transferir a un matraz de Kjeldahl de 300 ml una alícuota que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9), 0,4 g de óxido de cobre o 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) y algunas bolas de cristal para que la ebullición sea regular. Calentar moderadamente para iniciar el ataque y luego más vivamente hasta que el líquido se vuelva incoloro o ligeramente verdoso y aparezcan claramente humos blancos. Después de enfriada, transvasar la solución al matraz de destilación, diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.25). Acoplar el matraz al destilador (5.1) y proseguir el análisis como se describe en el número 7.1.1.2 del método 2.6.1.

#### 7.2.3. Prueba en blanco

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

#### 7.2.4. Expresión del resultado

$$N \text{ total } \% = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (4.8) utilizados para la prueba en blanco, efectuada utilizando 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.6).

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (4.8) utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída conforme a los números 7.2.1 o 7.2.2.

7.3. **Nitrógeno total excluido el nitrógeno nítrico**7.3.1. *Análisis*

Sirviéndose de una pipeta, transferir a un matraz de Kjeldahl de 300 ml una alícuota del filtrado (7.1) que no contenga más de 50 mg de nitrógeno para valorar. Diluir hasta 100 ml con agua, añadir 5 g de sulfato ferroso (4.13), 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9) y algunas bolas de cristal para que la ebullición sea regular. Calentar primero moderadamente y a continuación aumentar el calor hasta que aparezcan humos blancos. Continuar el ataque durante quince minutos. Detener el calentamiento a añadir 0,4 g de óxido de cobre o 1,25 g de sulfato de cobre (4.24). Calentar de nuevo y mantener la producción de humos blancos de 10 a 15 minutos. Después de enfriado, transvasar el contenido del matraz de Kjeldahl al matraz del destilador (5.1). Diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos fragmentos de piedra pómez (4.25). Acoplar el matraz al destilador (5.1) y proseguir el análisis como se describe en el número 7.1.1.2 del método 2.6.1.

7.3.2. *Prueba en blanco*

Ver número 7.2.3.

7.3.3. *Expresión del resultado*

$$\text{N total menos nítrico \%} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

donde

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (4.8) utilizados por la prueba en blanco, efectuada transfiriendo al vaso receptor del destilador (5.1) 50 ml de solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.6).

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (4.8) utilizados para el análisis.

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota utilizada para la determinación.

7.4. **Nitrógeno nítrico**

Se obtendrá por diferencia entre los resultados:

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3),$$

o

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5),$$

o

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6).$$

7.5. **Nitrógeno amoniacal**7.5.1. *Análisis*

Sirviéndose de una pipeta, transferir al matraz bien seco del aparato (5.2) una alícuota del filtrado (7.1) que contenga como máximo 20 mg de nitrógeno amoniacal. Montar a continuación el aparato. Transferir al erlenmeyer de 300 ml 50 ml exactos de solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 n (4.14), la cantidad prevista de indicador (4.26.1 o 4.26.2) y suficiente agua destilada para que el nivel de líquido se sitúe a unos 5 cm por encima de la boca del tubo de llegada. Introducir agua por el cuello lateral del recipiente de desprendimiento, de manera que el volumen llegue a unos 50 ml. Agitar. Para evitar la formación de espuma al introducir la corriente de aire, añadir algunas gotas de alcohol octílico (4.15). Alcalinizar con 50 ml de solución saturada de carbonato de potasio (4.16) y comenzar inmediatamente ex-

pulsar de la suspensión fría el amoniaco liberado. La intensa corriente de aire necesaria (caudal de 3 l por minuto aproximadamente) se purificará previamente haciéndola pasar por frascos de lavado que contengan ácido sulfúrico diluido e hidróxido de sodio diluido. En lugar de utilizar aire a presión, se podrá también operar por medio del vacío, a condición de que las conexiones del aparato sean herméticas. Por regla general, la eliminación del amoniaco se habrá completado en tres horas. No obstante, convendrá cerciorarse de ello cambiando el erlenmeyer. Una vez terminada la operación, separar el erlenmeyer del aparato, enjuagar el extremo del tubo de llegada y las paredes del erlenmeyer con un poco de agua destilada y valorar el exceso de ácido por medio de una solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (4.17).

7.5.2. *Prueba en blanco*

Ver número 7.2.3.

7.5.3. *Expresión del resultado*

$$N \% (\text{amoniaco}) = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

donde

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N (4.17) utilizados para la prueba en blanco, efectuada transfiriendo al erlenmeyer de 300 ml (5.2), 50 ml de la solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N (4.14),

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N (4.17), utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída para el análisis.

7.6. **Nitrógeno úrico**

7.6.1. *Método de la ureasa*

Sirviéndose de una pipeta, transferir a un matraz aforado de 500 ml una alícuota del filtrado (7.1) que no contenga más de 250 mg de nitrógeno úrico. Para precipitar los fosfatos, añadir solución saturada de hidróxido de bario (4.18) hasta que deje de producirse precipitado. Eliminar a continuación el excedente de iones de bario y calcio que pudiera haber disueltos con ayuda de la solución de carbonato de sodio al 10% (4.19). Dejar que se deposite y comprobar que la precipitación sea total. Enrasar, mezclar y filtrar a través de un filtro plegado. Transferir 50 ml del filtrado al erlenmeyer de 300 ml del aparato (5.3). Acidificar con ácido clorhídrico 2 N (4.20) hasta alcanzar un pH de 3,0 medido en el pH-metro. Aumentar a continuación el pH 5,4 con hidróxido de sodio 0,1 N (4.17). Para evitar las pérdidas de amoniaco en el momento de la hidrólisis por la ureasa, cerrar el erlenmeyer con un tapón provisto de un embudo con llave y de una pequeña botella lavagases que contendrá exactamente 2 ml de solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (4.21). Introducir por el embudo 20 ml de solución de ureasa (4.22) y dejar reposar durante una hora a 20—25 °C. Transferir 25 ml de solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (4.2) al embudo, dejarlo caer en la solución y enjuagar con un poco de agua. Transferir el contenido del recipiente protector a la solución del erlenmeyer. Valorar por retroceso el exceso de ácido con la solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (4.17) hasta obtener un pH de 5,4 medido en el pH-metro.

Observaciones

1. Después de la precipitación por las soluciones de hidróxido de bario y de carbonato de sodio, enrasar, filtrar y neutralizar lo más rápidamente posible.
2. La valoración podrá efectuarse igualmente por medio del indicador (4.26), pero entonces el punto de viraje será más difícil de observar.

7.6.2. *Prueba en blanco*

Ver número 7.2.3.

7.6.3. *Expresión del resultado*

$$N \text{ uréico } \% = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

donde:

a = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N (4.17) utilizados para la prueba en blanco, efectuada exactamente en las mismas condiciones que el análisis,

A = ml de solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N (4.17) utilizados para el análisis,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída para el análisis.

7.6.4. *Método gravimétrico al xantidrol*

Con una pipeta, transferir a un vaso de precipitado de 100 ml una alícuota del filtrado (7.1) que no contenga más de 20 g de urea. Añadir 40 ml de ácido acético (4.11). Agitar con una varilla de cristal durante un minuto. Dejar que se deposite el posible precipitado durante cinco minutos. Filtrar, lavar con algunas gotas de ácido acético (4.11), y luego añadir al filtrado, gota a gota, 10 ml de xantidrol, (4.23) agitando continuamente con una varilla de cristal. Dejar reposar hasta que aparezca el precipitado y entonces agitar de nuevo durante uno o dos minutos. Dejar reposar una hora y media. Filtrar sobre un crisol filtrante de cristal, previamente secado y tarado, presionando ligeramente; lavar tres veces con 5 ml de etanol (4.28) sin preocuparse por eliminar todo el ácido acético. Ponerlo en el armario térmico y mantenerlo una hora a 130 °C (no sobrepasar los 145 °C). Dejar enfriar en un desecador y pesar.

7.6.5. *Expresión del resultado*

$$N \% \text{ uréico} = \frac{6,67 \times m}{M}$$

donde:

m = peso en gramos del precipitado obtenido,

M = peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída para la determinación.

Efectuar la correcciones para la prueba en blanco. El biuret, en general, podrá asimilarse al nitrógeno uréico sin gran error, puesto que la cantidad del mismo presente en los abonos compuestos es muy pequeña, en valor absoluto.

7.6.6. *Método por diferencia*

El nitrógeno úrico podrá también calcularse según el cuadro siguiente:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N uréico
1	ausente	presente	(7.2.1) - (7.5.3)
2	presente	presente	(7.3.3) - (7.5.3)

## 8. COMPROBACIÓN DE LOS RESULTADOS

Antes de cada análisis, cerciorarse del buen funcionamiento de los aparatos y de la aplicación correcta de las técnicas analíticas utilizando para ello una solución patrón que contenga las diferentes formas de nitrógeno en proporciones parecidas a las de la muestra de ensayo. Esta solución patrón se preparará a partir de soluciones valoradas de nitrato de potasio (4.4) y de urea (4.5).

*Métodos 3***FÓSFORO***Método 3.1***EXTRACCIONES***Método 3.1.1***EXTRACCIÓN DEL FÓSFORO SOLUBLE EN LOS ÁCIDOS MINERALES****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo soluble en los ácidos minerales.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a los abonos fosfatados que figuran en el Anexo I de la Directiva 76/116/CEE.

**3. PRINCIPIO**

Extracción del fósforo existente en el abono con una mezcla de ácido nítrico y de ácido sulfúrico.

**4. REACTIVOS**

Agua destilada o desmineralizada.

**4.1. Ácido sulfúrico ( $d_{20} = 1,84$ ).****4.2. Ácido nítrico ( $d_{20} = 1,40$ ).****5. EQUIPO**

Equipo normal de laboratorio.

**5.1. Matraz de Kjeldahl de una capacidad mínima de 500 ml o matraz de 250 ml provisto de un tubo de vidrio a modo de refrigerante de reflujo.****5.2. Matraz aforado de 500 ml.****6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Ver método 1.

**7. FORMA DE PROCEDER****7.1. Toma de análisis**

Pesar, con 0,001 g de error, 2,5 g de la muestra preparada e introducir esta toma de análisis en el matraz de Kjeldahl (5.1).

**7.2. Extracción**

Añadir 15 ml de agua y agitar para poner la sustancia en suspensión. Añadir 20 ml de ácido nítrico (4.2) y, con prudencia, 30 ml de ácido sulfúrico (4.1).

Una vez que haya cesado la fuerte reacción inicial, poner lentamente el contenido del matraz en ebullición y mantenerlo así treinta minutos. Dejar enfriar y añadir a continuación, con prudencia y agitando al tiempo, 150 ml de agua aproximadamente. Ponerlo en ebullición de nuevo durante quince minutos.

Enfriarlo completamente y transvasar el líquido a un matraz aforado de 500 ml. Enrasar, mezclar y filtrar con filtro plegado seco, sin fosfatos, rechazando la primera porción del filtrado.

**7.3. Determinación**

La determinación del fósforo extraído se efectuará sobre una alícuota de la solución así obtenida siguiendo el método 3.2.

*Método 3.1.2***EXTRACCIÓN DEL FOSFATO SOLUBLE EN EL ÁCIDO FÓRMICO AL 2% (20 g/l)****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo soluble en el ácido fórmico al 2% (20 g/l).

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a los fosfatos naturales blandos.

**3. PRINCIPIO**

Extracción del fósforo soluble en el ácido fórmico en condiciones determinadas, para diferenciar los fosfatos naturales duros de los fosfatos naturales blandos.

**4. REACTIVO****4.1. Ácido fórmico al 2% (20 g/l).****Nota**

Diluir 82 ml de ácido fórmico (concentración 98—100%,  $d_{20} = 1,22$ ) en 5 l de agua destilada o desmineralizada.

**5. EQUIPO**

Equipo normal de laboratorio.

**5.1.2. Matraz aforado de 500 ml (ejemplo: matraz de Stohmann).****5.2. Agitador rotatorio regulado a la velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.**

**6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Ver método 1.

**7. FORMA DE PROCEDER****7.1. Toma de análisis**

Pesar, con 0,001 g de error, 5 g de la muestra preparada e introducir esta toma de análisis en el matraz aforado de 500 ml bien seco (5.1).

**7.2. Extracción**

Mientras con la mano se imprime un movimiento de rotación continuo al matraz, añadir ácido fórmico al 2% (4.1) a la temperatura de  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  hasta alcanzar aproximadamente 1 cm por debajo del aforo y enrasar. Cerrar el matraz con un tapón de caucho y agitar durante treinta minutos en un agitador rotatorio, manteniendo la temperatura a  $20 \pm 2^\circ \text{C}$  (5.2).

Filtrar con un filtro plegado seco, sin fosfatos, en un recipiente seco de cristal. Desechar la primera porción del filtrado.

**7.3. Determinación**

Determinar el anhídrido fosfórico en una alícuota del filtrado completamente nítida, según el método 3.2.

*Método 3.1.3***EXTRACCIÓN DEL FÓSFORO SOLUBLE EN EL ÁCIDO CÍTRICO AL 2% (20 g/l)****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo soluble en el ácido cítrico al 2% (20 g/l).

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a las «escorias de desfosforación» (Anexo I A de la Directiva 76/116/CEE).

**3. PRINCIPIO**

Extracción del fósforo del abono por medio de una solución de ácido cítrico a 20 g/l en condiciones determinadas.

**4. REACTIVO**

Agua destilada o desmineralizada.

**4.1. Solución de ácido cítrico al 2% (20 g/l), preparada a partir de ácido cítrico puro, cristalizado ( $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).****Nota**

Comprobar la concentración de esta solución en ácido cítrico valorando 10 ml de ella con una solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 y utilizando la fenolftaleína como indicador.

Si la solución es correcta, deberán utilizarse 28,55 ml de solución de hidróxido de sodio.



5. EQUIPO
- 5.1. Agitador rotatorio regulado a la velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.
6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA  
El análisis se efectuará sobre el producto después de haber mezclado cuidadosamente la muestra original para asegurar su homogeneidad. Ver método 1.
7. FORMA DE PROCEDER
- 7.1. Toma de análisis  
Pesar, con 0,001 g de error, una toma de análisis de 5 g e introducirla en un recipiente seco, frasco o matraz con cuello suficientemente ancho, de una capacidad mínima de 600 ml y que permita agitar bien el contenido.
- 7.2. Extracción  
Añadir  $500 \pm 1$  ml de solución de ácido cítrico a la temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Al añadir los primeros ml de reactivo, agitar fuertemente para evitar la formación de grumos y para impedir que la sustancia se adhiera a las paredes. Cerrar el recipiente con un tapón de caucho y agitador en el agitador rotatorio durante treinta minutos exactos a la temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
Filtrar inmediatamente con un filtro plegado seco, sin fosfatos, en un recipiente de cristal seco y desechar los 20 primeros ml del filtrado. Proseguir la filtración hasta que se obtenga una cantidad de filtrado que sea suficiente para la determinación del fósforo propiamente dicho.
- 7.3. Valoración  
La determinación del fósforo así extraído se efectuará sobre una parte alícuota de la solución filtrada obtenida, siguiendo el método 3.2.

*Método 3.1.4.*

**EXTRACCIÓN DEL FÓSFORO SOLUBLE EN EL CITRATO DE AMONIO NEUTRO**

1. OBJETO  
El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo soluble en el citrato de amonio neutro.
2. ÁMBITO DE APLICACIÓN  
El presente método se aplicará a todos los abonos que tengan prevista la solubilidad en el citrato de amonio neutro (ver Anexo I de la Directiva 76/116/CEE).
3. PRINCIPIO  
Extracción del fósforo a la temperatura de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  por medio de una solución de citrato de amonio neutro ( $\text{pH} = 7,0$ ) en condiciones determinadas.
4. REACTIVO  
Agua destilada o desmineralizada.
- 4.1. Solución neutra de citrato de amoníaco ( $\text{pH} = 7,0$ ).  
Esta solución deberá contener 185 g de ácido cítrico puro cristalizado por litro y tener un peso específico a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  de 1,09 y un  $\text{pH}$  de 7,0.

El reactivo se preparará de la forma siguiente:

Disolver 370 g de ácido cítrico puro cristalizado ( $C_6O_7H_8 \cdot H_2O$ ) en aproximadamente 1,5 l de agua y hacer casi neutra esta solución añadiendo 345 ml de solución de hidróxido de amonio (28—29% de  $NH_3$ ). Si la concentración de  $NH_3$  fuere inferior al 28%, añadir una cantidad proporcionalmente mayor de solución de hidróxido de amonio y diluir el ácido cítrico en cantidades de agua proporcionalmente menores.

Enfriar y hacer la solución exactamente neutra manteniendo los electrodos de un pH-metro sumergidos en ella. Añadir gota a gota y agitando continuamente (con un agitador mecánico) el amoníaco al 28—29% de  $NH_3$  hasta obtener exactamente el pH de 7,0 a la temperatura de 20 °C. En este punto completar el volumen a 2 l y controlar de nuevo el pH.

Conservar el reactivo en un recipiente cerrado y controlar periódicamente el pH.

## 5. EQUIPO

5.1. Un vaso de precipitado de 2 l.

5.2. pH-metro.

5.3. Erlenmeyer de 200 a 250 ml.

5.4. Matraces aforados de 500 ml y uno de 2 000 ml.

5.5. Baño María regulable por termostato a 65 °C, provisto de un agitador apropiado (ver figura 8).

## 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Vé método 1.

## 7. FORMA DE PROCEDER

### 7.1. Toma de análisis

Poner 1 o 3 g del abono que se analiza en un erlenmeyer de 200 o 250 ml que contenga 100 ml de solución de citrato de amonio (4.1) previamente calentado a 15 C (ver Anexos I A y I B de la Directiva 76/116/CEE).

### 7.2. Análisis de la solución

Cerrar herméticamente el erlenmeyer y agitar para poner el abono en suspensión sin que se formen grumos. Quitar un momento el tapón para que se equilibre la presión y volver a cerrar de nuevo el erlenmeyer. Poner el frasco en un baño María regulado para mantener el contenido del frasco exactamente a 65 °C y acoplarlo al agitador (ver figura 8). Durante la agitación, el nivel de la suspensión en el frasco deberá encontrarse siempre por debajo del nivel del agua en el baño María (1). La agitación mecánica se regulará de modo que la suspensión sea completa.

Después de agitarlo una hora exactamente, retirar el erlenmeyer del baño María.

Enfriar inmediatamente en agua corriente hasta la temperatura ambiente y transvasar inmediatamente el contenido del erlenmeyer a un matraz aforado de 500 ml con ayuda de un chorro de agua. Completar el volumen con agua. Mezclar cuidadosamente. Filtrar con un filtro plegado seco de velocidad de filtración media, sin fosfatos, en un recipiente seco, desechando los 50 ml primeros del filtrado.

Se recogerán a continuación 100 ml aproximadamente de filtrado nítido.

### 7.3. Determinación

Determinar el fósforo en el extracto así obtenido, siguiendo el método 3.2.

(1) A falta de agitador mecánico, se podrá agitar el frasco a mano cada cinco minutos.

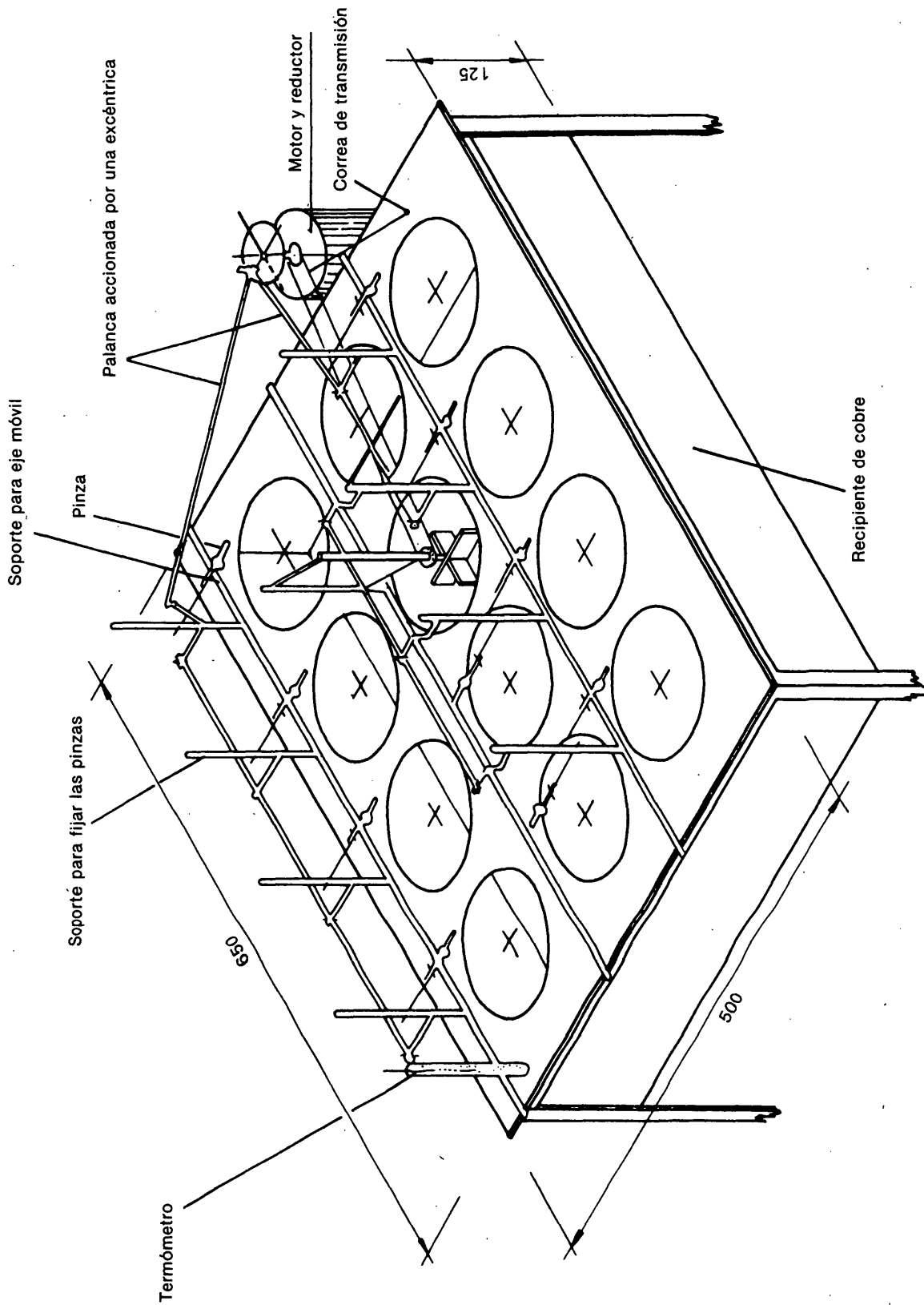


Figura 8

*Método 3.1.5*

## EXTRACCIÓN CON CITRATO AMÓNICO ALCÁLINO

*Método 3.1.5.1*

## Extracción del fósforo soluble según Petermann, a 65 °C

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación en caliente del fósforo soluble en el citrato amónico alcalino.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará exclusivamente al fosfato bicálcico precipitado dihidratado ( $\text{PO}_4\text{HCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

## 3. PRINCIPIO

Extracción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  a la temperatura de 65 °C por medio de una solución alcalina de citrato amónico (Petermann) en condiciones determinadas.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada que tenga las mismas características que el agua destilada.

## 4.1. Solución de Petermann.

## 4.2. Características

Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): 173 g por l.

Amoniaco: 42 g por l de nitrógeno amoniacal (expresado en N) con un pH comprendido entre 9,4 y 9,7.

## Preparación a partir del citrato biamónico

En un matraz aforado de 5 000 ml disolver 931 g de citrato biamónico (peso molecular 226,19) en 3 500 ml de agua destilada. Mientras se agita y se enfría bajo un chorro de agua, añadir por pequeñas fracciones el amoniaco. Por ejemplo, para  $d_{20/4}^{20} = 0,906$  correspondiente a un contenido de 20,81% en peso de nitrógeno amoniacal, habrá que utilizar 502 ml de líquido amoniacal. Ajustar la temperatura a 20 °C y completar hasta 5 000 ml con agua destilada.

## Preparación a partir del ácido cítrico y del amoniaco

En un recipiente de 5 l de capacidad disolver 865 g de ácido cítrico puro monohidratado en 2 500 ml de agua destilada. Poner el recipiente en un baño frío y añadir por pequeñas porciones y mientras se agita constantemente el amoniaco por medio de un embudo cuyo extremo estará sumergido en la solución cítrica. Para  $d_{20/4}^{20} = 0,906$  que corresponde a un contenido de 20,81% en peso de nitrógeno amoniacal, habrá que utilizar 1 114 ml de líquido amoniacal. Ajustar la temperatura a 20 °C, y transvasar a un matraz aforado de 5 000 ml. Enrasar con agua destilada y mezclar.

## Control del contenido en nitrógeno amoniacal

Extraer 25 ml de la solución, introducirlos en un matraz aforado de 250 ml, enrasar con agua destilada y mezclar. Extraer 25 ml de esta solución y determinar su contenido en nitrógeno

amoniaco según el método 2.1. Si la solución es correcta, deberán utilizarse 15 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,5 N.

Si el contenido en nitrógeno amoniacal fuere superior a 42 g/l, se podrá eliminar  $\text{NH}_3$  mediante una corriente de gas inerte o calentando con moderación para llevar el pH a 9,7. Se efectuará una segunda comprobación.

Si el contenido en nitrógeno amoniacal fuere inferior a 42 g/l, habrá que añadir un peso de solución de amoniacal:

$$P = (42 - n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81 \text{ g}}$$

o un volumen  $V = \frac{M}{0,906}$  a 20 °C.

Si V fuere inferior a 25 ml, se añadirán directamente en el matraz de 5 l con un peso de  $V \times 0,173$  g de ácido cítrico pulverizado.

Si V fuere superior a 25 ml, convendrá preparar un litro más de reactivo de la forma siguiente:

Pesar 173 g de ácido cítrico. Disolverlos en 500 ml de agua. Añadir, con las precauciones señaladas más arriba,  $225 \pm V \times 1 206$  ml de la solución de amoniacal que sirvió para preparar los 5 l de reactivo. Enrasar con agua y mezclar.

Mezclar este litro con los 4 975 ml preparados anteriormente.

## 5. EQUIPO

5.1. Baño María que permita mantener la temperatura a  $65 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ .

5.2. Matraz aforado de 500 ml que tenga por encima del enrase suficiente espacio para que se pueda agitar bien el líquido (ejemplo: frasco de Stohmann).

## 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

## 7. FORMA DE PROCEDER

### 7.1. Toma de análisis

Pesar, con 0,001 g de error, una toma de análisis de 1 g e introducirla en el matraz aforado de 500 ml (5.2).

### 7.2. Extracción

Añadir 200 ml de solución alcalina de citrato de amonio (4.1). Tapar el frasco y agitar con fuerza a mano para evitar que se formen grumos e impedir que la sustancia se adhiera a las paredes.

Colocar el frasco en el baño María regulado a  $65 \text{ °C}$  (5.1) y agitar cada cinco minutos durante la primera media hora. Cada vez que se agite se levantará después el tapón para que se equilibre la presión. El nivel del agua en el baño María deberá encontrarse por encima del nivel de la solución en el matraz.

Dejar el frasco una hora más en el baño María a  $65 \text{ °C}$  y agitar cada diez minutos. Retirar el frasco, enfriarlo a la temperatura ambiente (alrededor de  $20 \text{ °C}$ ), completar el volumen de 500 ml con agua destilada, mezclar y filtrar con un filtro plegado seco, sin fosfatos, desechando la primera porción de filtrado.

### 7.3. Determinación

La determinación del fósforo extraído se efectuará sobre una alícuota de la solución así obtenida, siguiendo el método 3.2.

*Método 3.1.5.2.***Extracción del fósforo soluble según Petermann, a la temperatura ambiente****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación en frío del fósforo soluble en el citrato amónico alcalino.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a los fosfatos disgregados.

**3. PRINCIPIO**

Extracción del fósforo a una temperatura aproximada de 20 °C mediante una solución alcalina de citrato amónico (Petermann) en condiciones determinadas.

**4. REACTIVOS**

Ver método 3.1.5.1.

**5. EQUIPO**

5.1. Matraz aforado de 250 ml que tenga por encima del enrase suficiente espacio para que se pueda agitar bien el líquido (ejemplo: frasco de Stohmann).

5.2. Agitador rotatorio regulado a la velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.

**6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Ver método 1.

**7. FORMA DE PROCEDER****7.1. Toma de análisis**

Pesar, con 0,001 g de error, 2,5 g de la muestra preparada e introducirlos en un matraz aforado de 250 ml (5.1).

**7.2. Extracción**

Añadir una pequeña cantidad de solución de Petermann a 20 °C y agitar muy rápido para evitar que se formen grumos y para impedir que la sustancia se adhiera a las paredes; enrasar con la solución de Petermann y cerrar el frasco con un tapón de caucho.

Agitar a continuación durante dos horas en un agitador rotatorio (5.2). Filtrar inmediatamente a través de un filtro plegado seco, sin fosfatos, en un recipiente seco, desechando la primera porción del filtrado.

**7.3. Determinación**

La determinación del fósforo extraído se efectuará sobre una alícuota de la solución así obtenida, siguiendo el método 3.2.

*Método 3.1.5.3.***Extracción del fósforo soluble en el citrato amónico alcalino de Joulie****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo soluble en el citrato amónico alcalino de Joulie.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará a todos los abonos fosfatados simples o compuestos en los que el anhídrido fosfórico se encuentre en forma aluminocálcica.

**3. PRINCIPIO**

Extracción a una temperatura aproximada de 20 °C, en condiciones bien definidas y en su caso en presencia de oxina, con una solución alcalina de citrato amónico de especificación definida.

**4. REACTIVOS**

Agua destilado o completamente desmineralizada.

**4.1. Solución alcalina de citrato amónico según Joulie.**

Esta solución contiene 400 g de ácido cítrico y 153 g de NH<sub>3</sub> por litro. Su contenido en amoníaco libre es de 55 g/l aproximadamente. Podrá prepararse siguiendo alguno de los procedimientos descritos a continuación:

4.1.1. En un matraz aforado de 1 l provisto de tapón, disolver 400 g de ácido cítrico puro (C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O) en unos 600 ml de amoníaco (d<sub>20</sub> = 0,925 = 200 g de NH<sub>3</sub> por litro). El ácido cítrico se agregará en porciones sucesivas de 50 a 80 g manteniendo siempre la temperatura por debajo de 50 °C. Completar con amoníaco hasta 1 000 ml.

4.1.2. En un matraz aforado de 1 000 ml disolver 432 g de citrato biamónico puro (C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>). Añadir 440 ml de amoníaco (d<sub>20</sub> = 0,925). Completar con agua hasta 1 000 ml.

**Nota**

Comprobación del contenido total de amoníaco.

Extraer 10 ml de la solución de citrato. Ponerlos en un matraz de 250 ml y completar el volumen con agua destilada. Extraer 25 ml y determinar el nitrógeno amoniacal según el método 2.1.

1 ml de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0,5 N = 0,008516 g de NH<sub>3</sub>.

En tales condiciones, el reactivo se considerará idóneo cuando el número de ml de ácido hallados al hacer la valoración esté comprendido entre 17,7 y 18.

Si no fuera así, deberán añadirse 4,25 ml de amoníaco (d<sub>20</sub> = 0,925) por cada 0,1 ml por debajo de los 18 ml indicados más arriba.

**4.2. Hidróxido-8-quinoleína (oxina) en polvo.**

## 5. EQUIPO

- 5.1. Mortero pequeño de vidrio o porcelana con su correspondiente mano.
- 5.2. Matraces aforados de 500 ml.
- 5.3. Matraz aforado de 1 000 ml.
- 5.4. Agitador rotatorio regulado a la velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.

## 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

## 7. FORMA DE PROCEDER

### 7.1. Toma de análisis

Poner 1 g de la muestra preparada, pesado con 0,0005 g de error, en un mortero pequeño, añadir una decena de gotas de citrato (4.1) para humedecerlo y deshacer con mucho cuidado con la mano del mortero.

### 7.2. Extracción

Añadir a la pasta así formada 20 ml de citrato (4.1) y mezclar. Dejar reposar alrededor de un minuto.

Verter el líquido en un matraz aforado de 500 ml evitando que caigan fragmentos de abono que no estén bien deshechos. Añadir a este residuo 20 ml de solución de citrato, deshacer con la mano del mortero y verter el líquido en el matraz aforado. Repetir esta operación cuatro veces más, de modo que concluida la quinta y última, todo el producto haya podido verterse en el matraz. La cantidad total de citrato utilizado para efectuar estas operaciones deberá ser de 100 ml aproximadamente.

Enjuagar el mortero y la mano del mortero con 40 ml de agua destilada y verter este líquido en el matraz.

El matraz tapado se agitará mecánicamente durante tres horas (5.4).

Dejar reposar de quince a dieciséis horas y volver a agitarlo en las mismas condiciones durante tres horas. La temperatura durante toda la operación se mantendrá a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Enrasar con agua destilada. Filtrar con un filtro seco, desechar las primeras porciones del filtrado y recoger el filtrado claro en un recipiente seco.

### 7.3.1 Determinación

La determinación del fósforo extraído se efectuará sobre una parte alícuota de la solución así obtenida, siguiendo el método 3.2.

## 8. ANEXO

El uso de la oxina hará posible aplicar este método a los abonos que contengan magnesio. Se recomienda su uso cuando la relación entre los contenidos en magnesio y en anhídrido fosfórico sea superior a 0,03 ( $\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5 > 0,03$ ). En tal caso, añadir a la toma de análisis ya humedecida en el mortero, 3 g de oxina. Por otra parte, el uso de la oxina en ausencia de magnesio no perturba posteriormente la valoración. No obstante, sólo cuando se tenga la certeza de que no hay magnesio será posible no hacer uso de la oxina.



## Método 3.1.6.

## EXTRACCIÓN DEL FÓSFORO SOLUBLE EN AGUA

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo soluble en agua.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos, incluidos los compuestos, en los que deba determinarse el fósforo soluble en agua.

## 3. PRINCIPIO

Extracción en agua por agitación en condiciones determinadas.

## 4. REACTIVO

Agua destilada o desmineralizada que tenga las mismas características que el agua destilada.

## 5. EQUIPO

5.1. Matraz aforado de 500 ml que tenga por encima del enrase el espacio suficiente para que el líquido pueda agitarse bien (por ejemplo: matraz de Stohmann).

5.2. Agitador rotatorio, regulado a la velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.

## 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

## 7. FORMA DE PROCEDER

## 7.1. Toma de análisis

Pesar, con 0,001 g de error, 5 g de la muestra preparada e introducirlos en el matraz aforado de 500 ml (5.1).

## 7.2. Extracción

Añadir al matraz 450 ml de agua a una temperatura comprendida entre los 20 ° y 25 ° C.

Agitar en el agitador rotatorio (5.2) durante treinta minutos.

Enrasar a continuación con agua. Homogeneizar cuidadosamente por agitación y filtrar a través de un filtro plegado seco sin fosfato en un recipiente seco.

## 7.3. Determinación

La determinación del fósforo extraído se efectuará sobre una parte alícuota de la solución así obtenida, siguiendo el método 3.2.

## Método 3.2.

## DETERMINACIÓN DEL FÓSFORO EXTRAÍDO

(Método gravimétrico al fosfomolibdato de quinoleína)

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del fósforo en los extractos de abonos.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los extractos de abonos<sup>(1)</sup> que sirvan para la determinación de las diferentes formas del fósforo.

## 3. PRINCIPIO

Después de una posible hidrólisis, el fósforo<sup>(1)</sup> se precipitará en medio ácido en forma de fosfomolibdato de quinoleína.

Después de filtrado y lavado, el precipitado se secará a 250 °C y se pesará. En las condiciones señaladas, los compuestos que posiblemente pudieran hallarse en la solución (ácidos minerales y orgánicos, iones amonio, silicatos solubles, etc.) no ejercerán acción perturbadora alguna si se utiliza para la precipitación un reactivo a base de molibdato de sodio o de molibdato de amonio.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada.

4.1. Ácido nítrico concentrado puro ( $d_{20} = 1,40$ ).

## 4.2. Preparación del reactivo.

## 4.2.1. Preparación del reactivo a base de molibdato de sodio.

Solución A: disolver 70 g de molibdato de sodio (bihidratado) para análisis en 100 ml de agua destilada.

Solución B: disolver 60 g de ácido cítrico puro monohidratado en 100 ml de agua destilada y añadir 85 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

Solución C: añadir agitando la solución A a la solución B para obtener la solución C.

Solución D: añadir a 50 ml de agua destilada 35 ml de ácido nítrico concentrado (4.1), y luego 5 ml de quinoleína pura recién destilada. Añadir esta solución a la solución C, homogeneizar con cuidado y dejar reposar una noche en la oscuridad. Pasado ese plazo, completar hasta 500 ml con agua destilada, homogeneizar de nuevo y filtrar con un embudo filtrante (ver número 5.6).

## 4.2.2. Preparación del reactivo a base de molibdato de amonio.

Solución A: disolver 100 g de molibdato de amonio para análisis en 300 ml de agua destilada, calentando lentamente y agitando de vez en cuando.

Solución B: disolver 120 g de ácido cítrico puro monohidratado en 200 ml de agua destilada; añadir a continuación 170 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

(1) Fósforo soluble en ácidos minerales, fósforo soluble en agua, fósforo soluble en soluciones de citrato amónico, fósforo soluble en ácido cítrico al 2% y fósforo soluble en ácido fórmico al 2%.

Solución C: añadir 10 ml de quinoleína pura recién destilada a 70 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

Solución D: verter lentamente, agitando bien, la solución A en la solución B. Después de haber homogeneizado con cuidado, añadir la solución C a esta mezcla y completar hasta 1 l. Dejar reposar durante dos días en la oscuridad y filtrar con un embudo filtrante (ver número 5.6).

Los reactivos 4.2.1 y 4.2.2 son de aplicación equivalente: ambos deberán conservarse en la oscuridad en recipientes de polietileno herméticos.

## 5. EQUIPO

- 5.1. Erlenmeyer de 500 ml de cuello largo.
- 5.2. Pipetas de precisión aforadas de 10, 25 y 50 ml.
- 5.3. Crisol filtrante de porosidad de 5 a 20  $\mu$ .
- 5.4. Frasco para filtración en vacío.
- 5.5. Armario térmico regulable a 250 °C ( $\pm$  10 °C).
- 5.6. Embudo filtrante de vidrio calcinado de una porosidad de 5 a 20  $\mu$ .

## 6. FORMA DE PROCEDER

### 6.1. Extracción de la solución

Extraer con una pipeta una alícuota del extracto de abono (ver cuadro 2) que contenga unos 0,010 g de  $P_2O_5$  e introducirla en un erlenmeyer de 500 ml. Añadir 15 ml de ácido nítrico concentrado (4.1) <sup>(1)</sup> y diluir con agua hasta 100 ml aproximadamente.

Cuadro 2

Determinación de las partes alícuotas de las soluciones de fosfato para la precipitación del fosfomolibdato de quinoleína

% $P_2O_5$ en el abono	% P en el abono	Muestra de ensayo (g)	Disolución (a ml)	Extracción (ml)	Disolución (a ml)	Extracción para la precipitación (ml)	Factor «F» de conversión del fosfomolibdato de quinoleína en % $P_2O_5$	Factor «F» de conversión del fosfomolibdato de quinoleína en % P
5-10	2,2-4,4 {	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10-25	4,4-11,0 {	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ de 25	+ de 11 {	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

(1) 21 ml cuando la solución para precipitar contenga más de 15 ml de solución de citrato (citrato neutro, citrato alcalino de Petermann o de Joulie).

**6.2. Hidrólisis**

Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectuará la hidrólisis de la forma siguiente:

Poner el contenido del erlenmeyer en ebullición lenta y mantenerlo así hasta que se complete la hidrólisis (en general una hora). Procurarán evitarse pérdidas por salpicaduras y una evaporación excesiva que pudiera reducir en más de la mitad el volumen inicial instalando, por ejemplo, un refrigerador de reflujo. Una vez terminada la hidrólisis, restablecer el volumen inicial con agua destilada.

**6.3. Tara del crisol**

Secar el crisol filtrante (5.3) durante quince minutos en el armario térmico (5.5) regulado a  $250 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tararlo después de enfriarlo en un desecador.

**6.4. Precipitación**

La solución ácida contenida en el erlenmeyer se calentará hasta que comience a hervir y a continuación se procederá a la precipitación del fosfomolibdato de quinoleína añadiendo gota a gota mientras se agita continuamente 40 ml del reactivo precipitante (4.2.1 o 4.2.2 <sup>(1)</sup>). Poner el erlenmeyer en un baño María hirviendo durante quince minutos agitando de vez en cuando. Se podrá filtrar inmediatamente o una vez que se haya enfriado.

**6.5. Filtrado y lavado**

Filtrar la solución al vacío por decantación. Lavar el precipitado en el erlenmeyer con 30 ml de agua. Decantar y filtrar la solución. Repetir cinco veces esta operación. Transferir cuantitativamente el resto del precipitado al crisol ayudándose con un frasco lavador. Lavar cuatro veces con 20 ml de agua en total, dejando que cada porción de agua de lavado se filtre completamente antes de añadir la siguiente. Secar a fondo el precipitado.

**6.6. Secado y pesado**

Secar el exterior del crisol con un papel filtro. Colocar el crisol en un armario térmico (5.5) y mantenerlo allí hasta que el peso sea constante a una temperatura de  $250 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (en general quince minutos); dejar enfriar en el desecador hasta la temperatura ambiente y pesar rápidamente.

**6.7. Prueba en blanco**

Por cada serie de determinaciones, efectuar una prueba en blanco utilizando únicamente los reactivos y los disolventes en las proporciones utilizadas para la extracción (solución de citrato etc.) y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

**6.8. Comprobación**

Efectuar la determinación sobre una parte alícuota de una solución acuosa de fosfato monopotásico para análisis que contenga 0,010 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

<sup>(1)</sup> Utilizar 80 ml de reactivo para precipitar soluciones de fosfato que contengan más de 15 ml de solución de citrato (neutra, de Petermann o de Joulie) y que hayan sido acidificadas con 21 ml de ácido nítrico concentrado.

## 7. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Si se utilizan las muestras de ensayo y las disoluciones señaladas en el cuadro 2, aplíquese la fórmula siguiente:

$$P_2O_5\% \text{ del abono} = (A - a) \times F$$

$$P\% \text{ del abono} = (A - a) \times F'$$

donde:

A = peso, en gramos, del fosfomolibdato de quinoleína,

a = peso, en gramos, del fosfomolibdato de quinoleína obtenido en la prueba en blanco,

F y F' = los factores que sean apropiados para  $P_2O_5$  o P de las dos últimas columnas del cuadro 2.

Con muestras de ensayo y disoluciones diferentes a las del cuadro 2, la fórmula que se aplicará será la siguiente:

$$P_2O_5\% \text{ del abono} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

$$P\% \text{ del abono} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

donde

f y f' = factor de transformación del fosfomolibdato de quinoleína en  $P_2O_5$ , = 0,032074, y en P = 0,013984,

D = factor de disolución,

M = peso, en gramos, de la muestra analizada.

*Método 4***POTASIO***Método 4.1***DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN POTASIO SOLUBLE EN AGUA**

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para determinar la cantidad de potasio soluble en agua, en forma de tetrafenilborato de potasio.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos potásicos que figuran en el Anexo I de la Directiva 76/116/CEE.

## 3. PRINCIPIO

El potasio de la muestra que se vaya a analizar se disolverá en agua. Después de eliminar o de fijar las sustancias que puedan afectar a la determinación, el potasio se precipitará en medio ligeramente alcalino, en forma de tetrafenilborato de potasio.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada.

## 4.1. Formaldehido,

Solución nítida al 25-35% de formaldehido.

## 4.2. Cloruro de potasio puro para análisis.

## 4.3. Solución de hidróxido de sodio 10 N.

Utilizar solamente hidróxido de sodio para análisis, sin potasio.

## 4.4. Solución indicadora.

Disolver 0,5 g de fenoltaleína en etanol a 90% y completar el volumen hasta 100 ml.

## 4.5. Solución EDTA.

Disolver en agua 4 g de sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetraacético en un matraz aforado de 100 ml. Completar el volumen y homogeneizar.

Conservar este reactivo en un recipiente de plástico.

## 4.6. Solución de TFBS.

En 480 ml de agua, disolver 32,5 g de tetrafenilborato de sodio, añadir 2 ml de solución de hidróxido de sodio (4.3) y 20 ml de una solución de cloruro de magnesio (100 g de  $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  por litro).

Agitar durante quince minutos y filtrar con un filtro sin ceniza de filtración lenta.

Conservar este reactivo en un recipiente de plástico.

## 4.7. Líquido de lavado.

Diluir 20 ml de la solución TFBS (4.6) con 980 ml de agua.

## 4.8. Agua de bromo.

Solución saturada de bromo en agua.

## 5. EQUIPO

## 5.1. Matraces aforados de 1 000 ml.

## 5.2. Vaso de precipitado de 250 ml.

5.3. Crisoles filtrantes con una porosidad de 5 a 20  $\mu$ .5.4. Armario térmico regulable a  $120 \pm 10$  °C.

## 5.5. Desecador.

**6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Ver método 1.

En el caso de las sales potásicas, el grado de finura de molienda de la muestra deberá ser tal que la toma de análisis sea lo suficientemente representativa; se recomienda atenerse, respecto a estos productos, a lo que prescribe la letra a) del número 6 del Método 1.

**7. FORMA DE PROCEDER****7.1. Toma de análisis**

Pesar, con 0,001 g de error, una cantidad de 10 g de la muestra preparada (5 g en el caso de sales de potasio que contengan más del 50% de óxido de potasio). Introducir esta toma de análisis en un vaso de precipitado de 600 ml junto con 400 ml de agua aproximadamente. Ponerlo a hervir durante treinta minutos. Enfriarlo, transvasarlo a un matraz aforado de 1 000 ml, enrasar, homogeneizar y filtrar en un recipiente seco. Desechar los 50 primeros ml de filtrado (ver la nota relativa a la letra a) en el número 7.6).

**7.2. Preparación de la alícuota para la precipitación**

Extraer con la pipeta una alícuota del filtrado que contenga de 0,025 a 0,050 g de potasio (ver cuadro 3) y ponerla en un vaso de precipitado de 250 ml. Si fuere necesario, completar con agua hasta los 50 ml.

Para evitar posibles interferencias, añadir 10 ml de solución EDTA (4.5), algunas gotas de solución de fenoltaleína (4.4) y, agitando, gota a gota, solución de hidróxido de sodio (4.3) hasta que el líquido se coloree de rojo, y por último, algunas gotas de hidróxido de sodio en exceso (normalmente 1 ml de hidróxido de sodio bastará para la neutralización y el exceso).

Para eliminar la mayor parte del amoníaco (ver nota relativa a la letra b) en el número 7.6), hacer hervir poco a poco durante quince minutos.

Si fuere necesario, añadir agua hasta el volumen de 60 ml.

Poner la solución en ebullición, retirar el vaso de precipitado del fuego y añadir 10 ml de formaldehído (4.1). Añadir algunas gotas de fenoltaleína y, si fuere necesario, algunas gotas más de hidróxido de sodio hasta que la coloración roja esté bien marcada. Poner el vaso de precipitado tapado con un cristal de reloj durante quince minutos en un baño María hirviendo.

**7.3. Tara del crisol**

Secar el crisol filtrante (ver número 5.3) a peso constante (alrededor de quince minutos) en el armario térmico (5.4) regulado a 120 °C.

Dejar enfriar el crisol en un desecador y tararlo.

**7.4. Precipitación**

Retirar el vaso de precipitado del baño María y, mientras se agita, añadir gota a gota 10 ml de solución TFBS (4.6). (Esta adición se realizará en unos dos minutos). Esperar por lo menos diez minutos antes de filtrar.

**7.5. Filtrado y lavado**

Filtrar al vacío con el crisol tarado, enjuagar el vaso de precipitado con el líquido de lavado (4.7), lavar el precipitado tres veces con el líquido de lavado (unos 60 ml en total) y dos veces con 5 a 10 ml de agua.

Secar a fondo el precipitado.

## 7.6. Secado y pesado

Secar el exterior del crisol con un papel filtro. Poner el crisol con su contenido en el armario térmico durante una hora y media a una temperatura de 120 °C. Dejar enfriar en un desecador a la temperatura ambiente y pesar rápidamente.

## Nota relativa a la forma de proceder

- a) Si el filtrado tuviere una coloración oscura, extraer con la pipeta una alícuota que contenga como máximo 0,10 g de  $K_2O$ , ponerla en un matraz aforado de 100 ml, añadir agua de bromo y ponerlo a hervir para eliminar el exceso de bromo. Después de enfriado, enrasar, filtrar y valorar el potasio en una alícuota del filtrado.
- b) En el caso en que el nitrógeno amoniacal esté ausente o solo esté presente en débiles cantidades, no será necesario hervir durante quince minutos.

## 7.7. Partes alícuotas que deberán extraerse y factores de conversión

Cuadro 3

Para el método 4

% $K_2O$ en el abono	% K en el abono	Muestra objeto del análisis (g)	Parte alícuota de extracto extraída para la disolución (ml)	Disolución (a ml)	Parte alícuota extraída para la precipitación (ml)	Factor de conversión «F» % $K_2O$ g TPBK	Factor de transformación «F» % K g TPBK
5-10	4,2-8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,6	10	sea — o bien 50	— 250	10 50	131,400 131,400	109,060 109,060
más de 50	más de 41,5	5	sea — o bien 50	— 250	10 50	262,800 262,800	218,120 218,120

## 7.8. Prueba en blanco

Para cada serie de determinaciones, efectuar una prueba en blanco empleando únicamente los reactivos en las proporciones utilizadas en el análisis y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

## 7.9. Prueba de control

Para controlar la técnica analítica, efectuar una determinación sobre una alícuota de una solución acuosa de cloruro de potasio, alícuota que contendrá como máximo 0,040 g de  $K_2O$ .



## 8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Si se utilizan las muestras de ensayo y las disoluciones señaladas en el cuadro 3, se aplicarán las fórmulas siguientes:

$$\% \text{ K}_2\text{O del abono} = (A - a) F$$

o

$$\% \text{ K del abono} = (A - a) F'$$

donde

A = peso, en gramos de TPBK,

a = peso, en gramos, del TPBK obtenido después de la prueba en blanco,

F y F' = los factores que sean apropiados para K<sub>2</sub>O y K de las dos últimas columnas del cuadro 3.

Con muestras de ensayo y disoluciones distintas a las del cuadro 3, la fórmula que se aplicará será la siguiente:

$$\frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

o

$$\frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

donde:

f = factor de conversión del TPBK en K<sub>2</sub>O = 0,1314,

f' = factor de conversión del TPBK en K = 0,109,

D = factor de disolución,

M = peso, en gramos, de la muestra objeto del análisis.

*Método 5***MAGNESIO***Método 5.1***DETERMINACIÓN DEL MAGNESIO SOLUBLE EN AGUA**

## 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del magnesio soluble en agua.

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará exclusivamente a los abonos simples para los que el Anexo I A de la Directiva 76/116/CEE del Consejo prevea la indicación del magnesio soluble en agua.

### 3. PRINCIPIO

Solubilización del magnesio por inmersión en agua hirviendo.

Primera valoración con EDTA de C y de Mg en presencia de negro de eriocromo T.

Segunda valoración con EDTA de Ca en presencia de calceína o de ácido calconocarbónico. Determinación del magnesio por diferencia.

### 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada.

#### 4.1. Solución patrón de magnesio 0,05 molar.

Pesar 2,016 g de óxido de magnesio para análisis calcinado previamente a 600 °C durante dos horas. Ponerlo en un vaso de precipitado con 100 ml de agua. Añadir mientras se agita 120 ml de ácido clorhídrico aproximadamente N. Una vez disuelto, transvasar a un matraz aforado de 1 l, enrasar con agua y homogeneizar.

Controlar con precisión por gravimetría al fosfato el valor de la solución.

Un ml de esta solución deberá contener 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO).

#### 4.2. Solución 0,05 molar EDTA.

Pesar 18,61 g de sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminetetraacético ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ), ponerla en un vaso de precipitado de 1 000 ml y disolver en 600 a 800 ml de agua. Transvasar la solución a un vaso aforado de 1 l. Completar el volumen y homogeneizar. Controlar esta solución con la solución (4.1), tomando 20 ml de esta última y valorándola siguiendo la técnica analítica descrita en el número 7.4.1.

Un ml de solución EDTA deberá corresponder a 1,216 mg de Mg o a 2,016 mg de MgO y a 2,004 mg de Ca o a 2,804 mg de CaO (ver números 9.1 y 9.6).

#### 4.3. Solución patrón de calcio 0,05 molar.

Pesar 18,61 g de sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminetetraacético y ponerlos en un vaso de precipitado con 100 ml de agua. Añadir progresivamente mientras se agita 120 ml de ácido clorhídrico aproximadamente N.

Hacer hervir para eliminar el anhídrido carbónico, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 1 l, enrasar con agua y homogeneizar. Controlar la correspondencia de esta solución con la solución 4.2 siguiendo la técnica analítica descrita en el número 7.4.2. Un ml de esta solución deberá contener 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO), y corresponder a 1 ml de solución EDTA 0,05 molar.

#### 4.4. Indicador calceína.

En un mortero mezclar con cuidado 1 g de calceína con 100 g de cloruro de sodio. Utilizar 10 mg de esta mezcla. El indicador cambiará de verde a naranja. Deberá valorarse hasta obtener un naranja sin reflejos verdes.

#### 4.5. Indicador ácido calconocarbónico.

Disolver 400 mg de ácido calconocarbónico en 100 ml de metanol. Utilizar tres gotas de esta solución. El indicador cambiará de rojo a azul. Deberá valorarse hasta obtener un azul sin reflejos rofos.

#### 4.6. Indicador negro de eriocromo T.

Disolver 300 mg de negro de eriocromo T en una mezcla de 25 ml de alcohol propílico y de 15 mg de trietanolamina. Utilizar tres gotas de esta solución. Este indicador cambiará de rojo a azul y se deberá valorar hasta que se obtenga un azul sin reflejos rojos. Sólo vira en presencia de magnesio. Si es necesario, añadir 0,1 ml de solución patrón 4.1.

En presencia simultánea de calcio y de magnesio, la EDTA combinará primero con el calcio y a continuación con el magnesio. En tal caso, ambos elementos se valorarán conjuntamente.

4.3. Cianuro de potasio para análisis.

Solución acuosa de CNK al 2%.

4.8. Solución de hidróxido de potasio y de cianuro de potasio.

Disolver 280 g de KOH y 66 g de CNK en agua, completar el volumen hasta 1 l y homogeneizar.

4.9. Solución reguladora pH 10.

Disolver 33 g de cloruro de amonio en 200 ml de agua, añadir 250 ml de amoníaco ( $d = 0,91$ ), completar el volumen a 500 ml con agua y homogeneizar. Controlar con regularidad el pH de esta solución.

5. EQUIPO

5.1. Agitador magnético o mecánico.

5.2. pH-metro.

5.3. Matraces aforados de 500 ml.

5.4. Vasos de precitado de 300 ml.

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

7. FORMA DE PROCEDER

7.1. Toma de análisis

Introducir 5 g de la muestra preparada, pesada con 0,001 g de error, en un matraz aforado de 500 ml.

7.2. Preparación de la solución

Añadir alrededor de 300 ml de agua. Hacerlo hervir durante media hora. Enfriar, completar el volumen, homogeneizar y filtrar.

7.3. Prueba de control

Efectuar una determinación sobre alícuotas de las soluciones 4.1 y 4.3 de tal forma que se tenga una relación Ca/Mg igual a la de la muestra.

A tal efecto, extraer (a) ml de la solución patrón 4.3 y (b)—(a) de la solución patrón 4.1.

(a) y (b) expresan el número de ml de solución EDTA utilizados en las dos valoraciones efectuadas al analizar la muestra. Esta forma de proceder será correcta sólo cuando las soluciones de calcio y de magnesio y la solución EDTA sean exactamente equivalentes. En caso contrario será necesario efectuar las correcciones apropiadas.

7.4. **Determinación**7.4.1. *Valoración en presencia de negro de eriocromo T*

Extraer con la pipeta una parte alícuota de la solución preparada para el análisis (ver número 7.5) e introducirla en un vaso de precipitado de 300 ml; diluir con agua hasta 100 ml aproximadamente. Añadir 5 ml de solución reguladora (4.9). El pH medido en el pH-metro deberá ser  $10,5 \pm 0,1$ . Añadir 2 ml de solución de cianuro potásico (4.7) y tres gotas de indicador negro de eriocromo (4.6). Agitar moderadamente y valorar con la solución EDTA (4.2) (ver los números 9.2, 9.3 y 9.4). Siendo (b) el número de ml de solución EDTA 0,05 molar.

7.4.2. *Valoración en presencia de calceína o de ácido calconocarbónico*

Extraer con la pipeta una parte alícuota de la solución preparada para el análisis igual a la extraída para la valoración anterior e introducirla en un vaso de precipitado. Diluir con agua hasta 100 ml. Añadir 10 ml de solución KOH, CNK (4.8) y el indicador (4.4 o 4.5). Agitar moderadamente y valorar con la solución EDTA (4.2) (ver números relacionados con los indicadores e igualmente los números 9.2, 9.3 y 9.4). Siendo (a) el número de ml de solución de EDTA 0,05 molar.

7.5. **Alícuotas que se extraerán para la valoración**

Naturaleza del abono	Alícuota que se extraerá para cada valoración (ml)	Cantidad de muestra presente en la alícuota (g)
Nitrato de calcio y de magnesio	20	0,200
Sulfonitrato de amonio y de magnesio	50	0,500
Sales potásicas en bruto	25	0,250
Cloruro de potasio y de magnesio	25	0,250
Sulfato de potasio y de magnesio	25	0,250

**Nota**

1. Para todos estos abonos, el peso de la muestra de ensayo será de 5 g y el volumen total de la solución objeto del análisis será de 500 ml.
2. En la valoración con negro de eriocromo T, no deberán utilizarse más de 25 ml de solución EDTA, pues en ese caso sería necesario reducir el volumen de la alícuota extraída.

Por el contrario, será siempre posible aumentar el volumen de esta última.

8. **EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

$$\text{MgO \% en el abono} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

o

$$\text{Mg \% en el abono} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

Si el valor de la solución de EDTA es exactamente 0,05 M,  $T = 0,2016$  y  $T' = 0,1216$ , siendo M el peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota extraída (ver número 7.5).

## 9. OBSERVACIONES

9.1. La relación estequiométrica EDTA metal en los análisis complejométricos será siempre 1 : 1, cualquiera que sea la valencia del metal y aunque la EDTA sea cuatrivalente. Por tanto, la solución valorada EDTA y las soluciones patrón serán molares y no normales.

9.2. Los indicadores complejométricos son a menudo sensibles a la acción del aire, y las distintas soluciones pueden llegar a decolorarse durante la valoración. En estos casos, deberán añadirse una o dos gotas de indicador. Este efecto se observa especialmente cuando se han utilizado el ácido calconocarbónico o el negro de eriocromo.

9.3. Los complejos metal-indicador son a veces relativamente estables y el cambio de color puede tardar en producirse.

Por consiguiente, las últimas gotas de EDTA deberán añadirse lentamente y deberá comprobarse que no se haya sobrepasado el punto de cambio de color añadiendo una gota de solución 0,05 molar de magnesio (4.1) o de calcio (4.3).

Este es concretamente el caso del complejo eriocromo-magnesio.

9.4. El cambio de color del indicador no deberá observarse de arriba a abajo, sino horizontalmente a través de la solución, debiéndose colocar el vaso de precipitado en un lugar bien iluminado y sobre un fondo blanco.

También podrá observarse fácilmente el cambio de color colocando el vaso de precipitado sobre un cristal esmerilado iluminado desde abajo (lámpara de 25 W).

9.5. La realización de este análisis exige una cierta experiencia por parte del analista, experiencia que deberá adquirirse, entre otros procedimientos, observando los cambios de color con las soluciones patrón 4.1 y 4.3.

Es aconsejable que las determinaciones las efectúe siempre la misma persona.

9.6. La utilización de una solución EDTA de valor garantizado (titrisol o Normex, por ejemplo) puede simplificar el control de la equivalencia de las soluciones patrón 4.1, 4.2 y 4.3.

### *Método 6*

### COLORO

#### *Método 6.1*

## DETERMINACIÓN DEL CLORO DE LOS CLORUROS EN AUSENCIA DE MATERIAS ORGÁNICAS

### 1. OBJETO

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del cloro de los cloruros en ausencia de materias orgánicas.

### 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará a todos los abonos que no tengan materia s orgánicas.

### 3. PRINCIPIO

Los cloruros, disueltos en el agua, se precipitarán en medio ácido con un exceso de solución valorada de nitrato de plata. El exceso se valorará con una solución de sulfocianuro de amonio en presencia de sulfato férrico-amónico (método Volhard).

### 4. REACTIVOS

Agua destilada o completamente desmineralizada, sin cloruros.

4.1. Nitrobenzeno para análisis o éter etílico.

4.2. Acido nítrico 10 N.

4.3. Solución indicadora: disolver 40 g de sulfato férrico-amónico  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  en agua y completar hasta 1 000 ml.

4.4. Solución valoradas de nitrato de plata 0,1 N.

4.5. Solución valorada de sulfocianuro de amonio 0,1 N.

Preparación: como esta sal es higroscópica y no puede desecarse sin el peligro de que se descomponga, se aconseja pesar 9 g aproximadamente, disolverlos en agua y completar el volumen hasta 1 000 ml. Llevar al valor 0,1 N por medio de valoraciones con la solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1 N.

### 5. EQUIPO

5.1. Agitador rotatorio regulado a una velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.

5.2. Dos buretas de precisión.

5.3. Un matraz aforado de 500 ml.

5.4. Frasco cónico (erlenmeyer) de 250 ml.

### 6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Ver método 1.

### 7. FORMA DE PROCEDER

7.1. Toma de análisis y preparación de la solución

Introducir 5 g de la muestra, pesados con 0,001 g de error, en un matraz aforado de 500 ml y añadir 450 ml de agua. Agitar durante media hora, completar el volumen de 500 ml con agua destilada, homogeneizar y filtrar en un vaso de precipitado.

7.2. Determinación

Extraer una alícuota del filtrado que no contenga más de 0,150 g de cloro. Por ejemplo 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) o 100 ml (1 g). Si la cantidad extraída fuere inferior a 50 ml, se completará el volumen hasta 50 ml con agua destilada.

Añadir 5 ml de ácido nítrico 10 N (4.2), 20 ml de solución indicadora (4.3) y dos gotas de solución valorada de sulfocianuro de amonio (este último reactivo se extraerá con un bureta previamente ajustada a cero).

Con otro bureta, añadir a continuación solución valorada de nitrato de plata (4.4) hasta que haya un exceso 2 a 5 ml. Añadir 5 ml de nitrobenzeno o 5 ml de éter etílico (4.1) y agitar bien para aglutinar el precipitado. Valorar el exceso de nitrato de plata con el sulfocianuro de amonio 0,1 N (4.5) hasta que aparezca un color amarillo-pardo que persista después de una ligera agitación.

#### Nota

El nitrobenzeno o el éter etílico (pero sobre todo el nitrobenzeno) impiden que el cloruro de plata reaccione con los iones de sulfocianuro. De esta manera se obtiene un cambio de color muy claro.

#### 7.3. Prueba en blanco

Hacer una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

#### 7.4. Prueba de control

Antes de cada determinación, compruébese la precisión del método utilizando una solución recién preparada de cloruro de potasio que contenga una cantidad conocida de Cl del orden de 0,1 g.

#### 8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Expresar el resultado del análisis en porcentaje de cloro contenido en la muestra tal como ésta se recibió para el análisis.

Calcular el porcentaje en cloro con la fórmula:

$$\text{Cl \%} = 0,003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

donde:

$V_z$  = mililitros de nitrato de plata 0,1 N,

$V_{cz}$  = mililitros de nitrato de plata 0,1 N utilizados para la prueba en blanco,

$V_a$  = mililitros de sulfocianuro de amonio 0,1 N,

$V_{ca}$  = mililitros de sulfocianuro de amonio 0,1 N utilizados para la prueba en blanco,

$M$  = peso, en gramos, de la materia contenida en la alícuota extraída (7.2).

*Método 7***GRADO DE FINURA DE MOLIENDA***Método 7.1***DETERMINACIÓN DEL GRADO DE FINURA DE MOLIENDA EN SECO****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del grado de finura de molienda en seco.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

el presente método se aplicará exclusivamente a los abonos CEE para los que esté prevista la determinación del grado de finura de molienda utilizando tamices de 0,630 mm y 0,160 mm de abertura de malla.

**3. PRINCIPIO**

Se determinarán por tamizado mecánico las cantidades de producto de granulometría superior a 0,630 mm y las de granulometría comprendida entre 0,160 y 0,630 mm, calculándose a continuación los porcentajes de finura de molienda.

**4. EQUIPO****4.1. Aparato mecánico para tamizar.****4.2. Tamices de 0,160 y 0,630 mm de abertura de malla, de 20 cm de diámetro y 5 cm de altura, con sus correspondientes recipientes de recogida.****5. FORMA DE PROCEDER**

Pesar 50 g de producto con 0,05 g de error. Adaptar los dos tamices y sus recipientes de recogida al aparato para tamizar, colocando arriba el tamiz de 0,630 mm de abertura de malla. Tamizar durante diez minutos y retirar la fracción contenida en los recipientes de recogida. Volver a poner el aparato en marcha y, transcurrido un minuto, comprobar si la cantidad contenida en los recipientes de recogida no es superior a 250 mg. Si no fuere así, repetir la operación (cada vez un minuto), hasta que la cantidad recogida sea inferior a 250 mg. Pesar por separado los residuos de cada tamiz.

**6. EXPRESIÓN DEL RESULTADO**

$$\% \text{ grado de finura en el tamiz de } 0,630 \text{ mm} = (50 - M_1) \times 2$$

$$\% \text{ grado de finura en el tamiz de } 0,160 \text{ mm} = [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$$

$M_1$  = peso del residuo en el tamiz de 0,630 mm,

$M_2$  = peso del residuo en el tamiz de 0,160 mm (el residuo en el tamiz de 0,630 mm ya eliminado). Los resultados se redondearán a la unidad superior.



*Método 7.2***DETERMINACIÓN DEL GRADO DE FINURA DE MOLIENDA DE LOS FOSFATOS NATURALES BLANDOS****1. OBJETO**

El presente documento tiene por objeto fijar el procedimiento que deberá seguirse para la determinación del grado de finura de molienda de los fosfatos naturales blandos.

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente a los fosfatos naturales blandos.

**3. PRINCIPIO**

Dada la extrema finura que es conveniente determinar, el tamizado en seco es difícil de efectuar, porque las partículas más finas tienden a aglomerarse formando grumos. Por esta razón se recurre normalmente al tamizado con agua.

**4. REACTIVOS**

Solución de hexametáfosfato de sodio al 1%.

**5. EQUIPO**

5.1. Tamices de 0,063 y 0,125 mm de abertura de malla, de 20 cm de diámetro y 5 cm de altura, con sus correspondientes recipientes de recogida.

5.2. Embudo de cristal de 20 cm de diámetro montado sobre un soporte.

5.3. Vasos de precipitado de 250 ml.

5.4. Armario térmico.

**6. TÉCNICA ANALÍTICA****6.1. Toma de análisis**

Pesar 50 g de la muestra con 50 mg de error. Lavar con agua ambas caras de cada uno de los tamices e introducir el tamiz de 0,125 de abertura en el tamiz de 0,063 mm.

**6.2. Forma de proceder**

Poner la toma de análisis en el tamiz superior. Tamizar bajo un chorrito de agua fría (se puede utilizar agua ordinaria) hasta que ésta pase prácticamente clara. Se procurará que el caudal del chorro sea tal que tamiz inferior no se llene de agua.

Cuando el residuo en el tamiz superior parezca más o menos constante, retirar el tamiz y dejarlo, por el momento, sobre el recipiente de recogida.

Utilizando siempre agua, continuar el tamizado con el tamiz inferior durante algunos minutos, hasta que el agua pase prácticamente clara.

Colocar el tamiz de 0,125 mm en el lugar que ocupaba de 0,063 mm. Transferir el contenido del recipiente de recogida al tamiz superior y reemprender el tamizado bajo un chorrillo de agua hasta que ésta sea prácticamente clara.

Transferir cuantitativamente los residuos de cada tamiz a un vaso de precipitado diferente con ayuda del embudo. Ponerlos en suspensión llenando los vasos de agua. Después de un minuto más o menos de reposo, decantar eliminando la mayor cantidad de agua posible.

Poner los vasos en el armario térmico a 105 °C durante dos horas.

Dejar enfriar, separar los residuos con ayuda de un pincel y pesarlos.

#### 7. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

Grado de finura % en el tamiz de 0,125 mm =  $(50 - M_1) \times 2$

Grade de finura % en el tamiz de 0,063 mm =  $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

donde:

$M_1$  = peso del residuo del tamiz de 0,125 mm,

$M_2$  = peso del residuo del tamiz de 0,063 mm.

Los resultados de los cálculos se redondearán a la unidad superior.

#### 8. OBSERVACIÓN

En el caso de que al terminar el tamizado se constatará la presencia de grumos en alguno de los tamices, debería efectuarse de nuevo el análisis de la forma siguiente:

Verter lentamente, mientras se agita, 50 g de la muestra en un frasco de alrededor de un litro que contenga 500 ml de solución de hexametáfosfato de sodio (4). Tapar herméticamente el frasco y agitar a mano con fuerza para deshacer los grumos. Transferir toda la suspensión al tamiz superior teniendo cuidado de lavar el frasco. Continuar el análisis como se indica en el número 6.2.