

379L0138

14. 2. 79

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

Nº L 39/3

## DIRECTIVA DE LA COMISIÓN

de 14 de diciembre de 1978

por la que se modifica la Directiva 77/535/CEE relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre los métodos de toma de muestras y de análisis de los abonos

(79/138/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

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 <sup>(1)</sup> y, en particular, el apartado 2 de su artículo 9,

Considerando que la Directiva 77/535/CEE de la Comisión <sup>(2)</sup> 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; que es conveniente modificar dicha Directiva añadiéndole tres nuevos métodos de análisis;

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.

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

*Artículo 1*

Los métodos 5.2, 5.3 y 5.4 que figuran en el Anexo a la presente Directiva se insertarán en el Anexo II de la Directiva 77/535/CEE, después del método 5.1.

*Artículo 2*

1. Los Estados miembros aplicarán, a más tardar el 1 de abril de 1979, las disposiciones legales reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la presente Directiva, e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.
2. A partir de la notificación de la presente Directiva, los Estados miembros deberán informar a la Comisión, con la suficiente antelación para permitirle presentar sus observaciones sobre cualquier proyecto de disposiciones legales, reglamentarias o administrativas que se propongan adoptar en el ámbito regulado por la presente Directiva.

*Artículo 3*

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 14 de diciembre de 1978.

Por la Comisión

Étienne DAVIGNON

Miembro de la Comisión

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

<sup>(2)</sup> DO nº L 213 de 22. 8. 1977, p. 1.

## ANEXO

## Método 5.2

## DETERMINACIÓN DEL MAGNESIO TOTAL

## 1. OBJETO

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

## 2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método se aplicará exclusivamente al abono denominado «abono nitrogenado con magnesio» para el cual el Anexo I A de la Directiva 76/116/CEE del Consejo establece la obligación de indicar el contenido en magnesio total.

## 3. PRINCIPIO

Solución por ebullición en un ácido diluido del magnesio contenido en una toma de análisis de la muestra.

Primera titulación con EDTA de Ca y Mg en presencia de negro de eriocromo T.

Segunda titulación con EDTA de Ca en presencia de calceína o de ácido calcocarbónico. Determinación del magnesio por la diferencia.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada con las mismas propiedades del agua destilada.

## 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 2 h. Ponerlos en un vaso de precipitados con 100 ml de agua. Añadir mientras se agita 120 ml de ácido clorhídrico aproximadamente N. Conseguida la disolución, trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de un litro, enrasar con agua y homogeneizar.

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

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

## 4.2. Solución 0,05 molar de EDTA

Pesar 18,61 g de sal sódica deshidratada del ácido etilendiaminotetraacético, ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ) colocarlos en un vaso de precipitado de 1 000 ml y disolver en unos 600 a 800 ml de agua. Trasvasar la solución cuantitativamente a un matraz aforado de 1 litro. Enrasar y homogeneizar. Controlar esta solución con la solución 4.1 extrayendo 20 ml de esta última y valorando según la técnica analítica (7.4.1.).

1 ml de la solución de EDTA deberá corresponder a 1,216 mg de Mg o 2,016 mg de MgO y a 2,004 mg de Ca o 2,804 mg de CaO (ver observaciones 1 y 6 del capítulo 9).

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

Pesar 5,004 g de carbonato de calcio para análisis seco y colocarlos en un vaso de precipitados con 100 ml de agua. Añadir progresivamente mientras se agita 120 ml de ácido clorhídrico aproximadamente normal.

Hacer hervir el conjunto para expulsar el anhídrido carbónico, enfriar, trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de un litro, completar el volumen con agua y homogeneizar. Controlar la correspondencia de esta solución con la solución (4.2) según la técnica analítica (7.4.2).

1 ml de esta solución deberá contener 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) y corresponder a 1 ml de la solución de EDTA 0,05 molar (4.2).

- 4.4. **Indicador calceína**  
Mezclar cuidadosamente en un mortero 1 g de calceína con 100 g de cloruro de sodio. Utilizar 0,010 gr de esta mezcla. El indicador cambiará de verde a naranja. Se deberá valorar hasta que se obtenga un naranja sin reflejos verdes.
- 4.5. **Indicador ácido calconcarbónico**  
Disolver 0,40 g de ácido calconcarbónico en 100 ml de metanol. Utilizar 3 gotas de dicha solución. El indicador cambiará de rojo a azul. Se deberá valorar hasta obtener un azul sin reflejos rojos.
- 4.6. **Indicador negro de ericromo T**  
Disolver 0,30 g de negro de ericromo T en una mezcla de 25 ml de alcohol propílico y de 15 ml de trietanolamina. Utilizar 3 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 cambiará en presencia de magnesio. Si fuere necesario añadir 0,1 ml de la 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, se valorarán conjuntamente ambos elementos.
- 4.7. **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 KDH y 66 g de CNK en agua, completar el volumen hasta un litro y homogeneizar.
- 4.9. **Solución patrón pH 10,5**  
Disolver 33 g de cloruro de amonio en 200 ml de agua, añadir 250 ml de amoníaco D = 0,91, completar con agua hasta un volumen de 500 ml y homogeneizar. Controlar con regularidad el pH de esta solución.
- 4.10. **Ácido clorhídrico diluido, 1:1**  
1 volumen de ácido clorhídrico (densidad 1,18) y 1 volumen de agua.
- 4.11. **Solución de hidróxido de sodio 5N**
5. **EQUIPO**
- 5.1. **Agitador magnético o mecánico.**
- 5.2. **Medidor de pH (pHmetro).**
- 5.3. **Matraces aforados de 500 y 1 000 ml.**
- 5.4. **Vasos de precipitados de 300 ml.**
6. **PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**  
Ver método n° 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 matríz aforado de 500 ml.
- 7.2. **Solución**  
Añadir alrededor de 200 ml de agua y 20 ml de ácido clorhídrico (4.10). Hacerlo hervir durante media hora. Enfriar, completar el volumen con agua, homogeneizar y filtrar.

## 7.3. Prueba de control

Efectuar una determinación sobre partes alícuotas de las soluciones (4.1) y (4.3) de tal forma que se tenga una relación Ca/Mg aproximadamente 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) son los ml de solución EDTA utilizados en las dos valoraciones al analizar la muestra. Esta forma de proceder sólo es correcta si las soluciones de EDTA, de calcio y de magnesio son exactamente equivalentes. En caso contrario, será necesario efectuar las necesarias correcciones.

## 7.4. Determinación

## 7.4.1. Valoración en presencia de negro de eriocromo T

Sirviéndose de una pipeta, transferir 50 ml de la solución que haya de analizarse, <sup>(1)</sup> e introducirla en un vaso de 300 ml. Neutralizar con el medidor de pH el ácido excedente con la solución de hidróxido de sodio 5N (4.11). Diluir con agua hasta 100 ml. Añadir 5 ml de solución patrón (4.9). El pH medido en el pH metro deberá ser  $10,5 \pm 0,1$ . Añadir 2 ml de solución de cianuro de potasio (4.7) y 3 gotas de indicador negro de eriocromo (4.6). Valorar con una solución de EDTA (4.2) mientras se agita con moderación sirviéndose del agitador (5.1) (ver observaciones 2, 3 y 4 del capítulo 9). Siendo «b» el número de ml de solución de EDTA 0,05 molar.

## 7.4.2. Valoración en presencia de calceína o de ácido calconcarbónico

Extraer con la pipeta una parte alícuota de la solución que haya de analizarse igual a la utilizada para la valoración anterior e introducirla en un vaso de 300 ml. Neutralizar con el pH metro el ácido excedente con la solución de hidróxido de sodio 5N (4.11). Diluir con agua hasta unos 100 ml. Añadir 10 ml de la solución KOH, CNK (4.8) y el indicador (4.4) o (4.5). Valorar con una solución de EDTA (4.2) mientras se agita con moderación sirviéndose del agitador (5.1). (Ver observaciones 2, 3 y 4 del capítulo 9). Siendo «a» el número de ml de solución EDTA 0,05 molar.

## 8. EXPRESIÓN DEL RESULTADO

8.1. El resultado se expresará en porcentaje de MgO o de Mg

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

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

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 parte alícuota extraída.

## 9. OBSERVACIONES

Ver método 5.1.

<sup>(1)</sup> En la valoración con negro de eriocromo T no deberán utilizarse más de 25 ml de solución de EDTA, pues en ese caso habría que reducir el volumen de la alícuota extraída; por el contrario, el volumen de ésta última podrá aumentarse siempre que sea necesario.

## Método 5.3

## 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 cuales el Anexo 1 A de la Directiva 76/116/CEE del Consejo establezca la obligación de indicar el contenido en magnesio soluble en agua.

## 3. PRINCIPIO

Solución por ebullición en agua del magnesio contenido en una toma de análisis de la muestra. El magnesio se determinará por espectrofotometría de absorción atómica.

## 4. REACTIVOS

Agua destilada o desmineralizada de calidad equivalente.

4.1. Solución de ácido clorhídrico aproximadamente N.

4.2. Solución de ácido clorhídrico 0,5 N.

4.3. Solución patrón de magnesio

Pesar 1,013 g de sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e introducirlo en un matraz aforado de 100 ml. Disolver en la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.2), y completar el volumen con la misma solución de ácido.

1 ml de esta solución contendrá 1 mg de magnesio (Mg).

o

pesar 1,658 g de óxido de magnesio calcinado previamente a 600 °C durante 2 h e introducirlo en un vaso que contenga 100 ml de agua y aproximadamente 120 ml de solución de ácido clorhídrico N (4.1). Después de disolverlo trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, completar el volumen con agua y homogeneizar. 1 ml de esta solución contendrá 1 mg de magnesio (Mg).

4.4. Solución de cloruro de estroncio

Disolver 75 g de cloruro de estroncio ( $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en una solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.2) y completar hasta 500 ml con la misma solución ácida.

## 5. EQUIPO

5.1. Espectrofotómetro de absorción atómica provisto de una lámpara al magnesio regulada a 285,2 nm.

5.2. Pipetas de precisión de 5, 10, 20, 25 y 30 ml.

5.3. Matraces aforados de 100, 200, 500 y 1 000 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. Solución**

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

**7.3. Preparación de la solución de prueba**

7.3.1. Si el abono tiene un contenido declarado de magnesio (MgO) superior al 10%, extraer con la pipeta (5.2) 25 ml del filtrado (7.2), colocarlos en un matraz aforado de 100 ml, completar el volumen con agua destilada y homogeneizar.

7.3.2. Con ayuda de una pipeta (5.2) extraer 10 ml del filtrado (7.2) o de la solución del filtrado diluida (7.3.1), colocarlos en un matraz aforado de 200 ml y completar el volumen con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.2).

7.3.3. Diluir la solución anterior (7.3.2) con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.2) de forma que se obtenga una concentración creciente que se sitúe en el campo de lectura óptimo del espectrofotómetro. La solución final deberá contener 10% V/V de solución de cloruro de estroncio (4.4).

**7.4. Preparación de la prueba en blanco**

Preparar una solución utilizando todos los reactivos en las mismas cantidades que para el análisis pero sin hacer uso de la muestra.

**7.5. Preparación de soluciones de contraste para la curva de calibración**

Diluir la solución patrón (4.3) con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.2), y preparar una serie de por lo menos 5 soluciones de contraste de concentración creciente y comprendida en el campo de lectura óptimo del espectrofotómetro. Las soluciones finales deberán contener 10% (V/V) de solución de cloruro de estroncio (4.4).

**7.6. Determinación**

Regular el espectrofotómetro (5.1) a una longitud de onda de 285,2 nm. Vaporizar sucesivamente las soluciones de contraste (7.5), la solución de prueba (7.3) y la solución de prueba en blanco (1.4). Repetir 3 veces esta operación. Lavar el aparato con agua destilada entre cada solución.

Trazar la curva de calibración colocando en la ordenada las medias de las absorbencias de cada una de las soluciones de contraste y en la abscisa las correspondientes concentraciones en magnesio expresadas en  $\mu\text{g}$  por ml. A partir de esta curva de calibración, determinar la concentración en magnesio en la solución de prueba y en la solución de prueba en blanco.

**8. EXPRESIÓN DE RESULTADO**

Calcular la cantidad de magnesio (Mg) o de óxido de magnesio (MgO) de la muestra (factor de conversión = 1,66) a partir de las soluciones de contraste y teniendo en cuenta la prueba, en blanco. Expresar el resultado en tanto por ciento de la muestra.

*Método 5.4***DETERMINACIÓN DEL MAGNESIO TOTAL****1. OBJETO**

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

**2. ÁMBITO DE APLICACIÓN**

El presente método se aplicará exclusivamente al abono denominado « abono nitrogenado con magnesio » para el cual el Anexo I A de la Directiva 76/116/CEE del Consejo establece la obligación de indicar el contenido en magnesio total.

**3. PRINCIPIO**

Solución por ebullición en un ácido diluido del magnesio contenido en una toma de análisis de la muestra. El magnesio se determinará por espectrofotometría de absorción atómica.

**4. REACTIVOS**

Agua destilada o desmineralizada de calidad equivalente.

4.1. Solución de ácido clorhídrico (1 + 1). 1 volumen de ácido clorhídrico ( $d = 1,18$ ) y 1 volumen de agua.

4.2. Solución de ácido clorhídrico (aproximadamente) N.

4.3. Solución de ácido clorhídrico 0,5 N.

4.4. Solución patrón de magnesio

Disolver 1,013 g de sulfato de magnesio ( $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en la solución de ácido clorhídrico 0,5 N(4.3) y completar hasta 100 ml con esta misma solución.

1 ml de esta solución contendrá 1 mg de magnesio (Mg).

O

pesar 1,628 g de óxido de magnesio calcinado previamente a 600 °C durante 2 h e introducirlo en un vaso que contenga 100 ml de agua y aproximadamente 120 ml de solución de ácido clorhídrico N (4.2). Una vez disuelto, trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, completar el volumen con agua y homogeneizar.

1 ml de esta solución contendrá 1 mg de magnesio (Mg).

4.5. Solución de cloruro de estroncio

Disolver 75 g de cloruro de estroncio ( $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.3) y enrasar a 500 ml con la misma solución.

**5. EQUIPO**

5.1. Espectrofotómetro de absorción atómica provisto de una lámpara al magnesio regulada a 285,2 nm.

5.2. Pipetas de precisión de 5, 10, 20, 25 y 30 ml.

5.3. Matraces aforados de 100, 200, 500 y 1 000 ml.

**6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Ver método n° 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. Solución**

Añadir aproximadamente 200 ml de agua y 20 ml de solución de ácido clorhídrico (4.1). Llevarlo en ebullición y mantener ésta durante media hora. A continuación dejar enfriar, enrasar con agua, homogeneizar y filtrar.

- 7.3. **Preparación de la solución de prueba**
- 7.3.1. Si el abono tiene un contenido declarado en magnesia (MgO) superior al 10%, extraer con la pipeta (5.2) 25 ml del filtrado (7.2), colocarlos en un matraz aforado de 100 ml, enrasar con agua destilada y homogeneizar.
- 7.3.2. Con ayuda de una pipeta (5.2) extraer 10 ml del filtrado (7.2) o de la solución del filtrado diluida (7.3.1), colocarlos en un frasco aforado de 200 ml y completar el volumen con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.3).
- 7.3.3. Diluir la solución anterior (7.3.2) con la solución de ácido clorhídrico 0,5 (4.3) hasta obtener una concentración que se sitúe en el campo de lectura del espectrofotómetro. La solución final deberá contener 10% V/V de la solución de cloruro de estroncio, (4.5).
- 7.4. **Preparación de la prueba en blanco**  
Preparar una solución utilizando todos los reactivos en las mismas cantidades que para el análisis pero sin hacer uso de la muestra.
- 7.5. **Preparación de soluciones de contraste para la curva de calibración**  
Diluir la solución patrón (4.4) con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (4.3), y preparar una serie de por lo menos 5 soluciones de contraste de concentración creciente y comprendida en el campo de lectura óptimo del espectrofotómetro. Las soluciones finales deberán contener 10% (V/V) de solución de cloruro de estroncio (4.5).
- 7.6. **Determinación**  
Regular el espectrofotómetro (5.1) a una longitud de onda de 285,2 nm. Vaporizar sucesivamente las soluciones de contraste (7.5), la solución de prueba (7.3) y la solución de prueba en blanco (7.4). Repetir 3 veces esta operación. Lavar el aparato con agua destilada entre cada solución.  
Trazar la curva de calibración colocando en la ordenada las medias de las absorvencias de cada una de las soluciones de contraste y en la abscisa las correspondientes concentraciones en magnesio expresadas en µg por ml. A partir de esta curva de calibración, determinar la concentración en magnesio en la solución de prueba y en la solución de prueba en blanco.
8. **EXPRESIÓN DEL RESULTADO**  
Calcular la cantidad de magnesio (Mg) o de óxido de magnesio (MgO) de la muestra (factor de conversión = 1,66) a partir de las soluciones de contraste y teniendo en cuenta la prueba en blanco. Expresar el resultado en tanto por ciento de la muestra.