b) Los contratos, relativos a obras de tecnología especialmente avanzada, o cuya ejecución sea particularmente compleja, se adjudicarán, en todo caso, por el procedimiento de concurso.

c) Asimismo, el Instituto podrá adquirir, por el sistema de adjudicación directa, previa autorización de su Consejo Rector, los bienes de equipo necesarios para el desarrollo de las tareas de investigación.

17508 *RESOLUCION de 20 de julio de 1989, de la Secretaría de Estado para la Administración Pública, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros de 7 de julio de 1989 que aumenta las plazas de personal docente, de Administración General y Laboral, de la Oferta de Empleo Público para 1989.*

Por Acuerdo de Consejo de Ministros de 7 de julio de 1989 se aumentan las plazas de personal docente, de Administración General y Laboral, de conformidad con la disposición adicional novena del Real Decreto 315/1989, de 31 de marzo, por el que se aprueba la Oferta de Empleo Público para 1989.

Esta Secretaría de Estado ha resuelto publicar el referido Acuerdo de Consejo de Ministros, cuyo texto se transcribe a continuación:

Las cifras de plazas a convocar, aprobadas en el Real Decreto 315/1989, de 31 de marzo, por el que se aprueba la Oferta de Empleo Público para 1989, en los Cuerpos y personal laboral que se indican, quedan modificadas y sustituidas por los siguientes:

Profesores Agregados de Bachillerato: 2.100.
General Auxiliar de la Administración del Estado: 4.678.
Personal laboral de la Administración del Estado: 3.342.

Madrid, 20 de julio de 1989.–El Secretario de Estado, José Teófilo Serrano Beltrán.

17509 *RESOLUCION de 24 de julio de 1989, de la Secretaría de Estado para la Administración Pública, por la que se aumenta el número de plazas del Cuerpo General Auxiliar de la Administración del Estado, en cumplimiento de lo establecido en la disposición adicional novena del Real Decreto 315/1989, de 31 de marzo.*

Mediante Resolución de 13 de abril de 1989 («Boletín Oficial del Estado» número 89, de 14 de abril), de esta Secretaría de Estado, se convocaron pruebas selectivas unitarias para ingreso en el Cuerpo General Auxiliar de la Administración del Estado y Cuerpo Auxiliar de la Administración de la Seguridad Social.

Las plazas correspondientes al Cuerpo General Auxiliar de la Administración del Estado ascendían a 4.770, de las que 4.337 correspondían a las vacantes especificadas en el Real Decreto 315/1989, de 31 de marzo, por el que se aprueba la oferta de empleo público para 1989.

En cumplimiento de la disposición adicional novena del Real Decreto 315/1989, de 31 de marzo arriba indicado, el Consejo de Ministros, en su reunión del día 7 de julio de 1989, acordó modificar aquélla y aumentar el número de plazas adscritas al Cuerpo General Auxiliar de la Administración del Estado hasta un total de 4.678.

En consecuencia, esta Secretaría de Estado acuerda incrementar en 341 el número de plazas del Cuerpo General Auxiliar de la Administración del Estado ofertadas mediante la citada Resolución de 13 de abril de 1989, las cuales serán cubiertas por el sistema general de acceso libre. Por este motivo, el número de plazas de dicho Cuerpo ascenderá a un total de 5.111, de las que 4.678 corresponderán a vacantes del Real Decreto 315/1989, de 31 de marzo, y 4.611 se cubrirán por el sistema general arriba indicado.

Las cifras correspondientes a las plazas convocadas para el Cuerpo Auxiliar de la Administración de la Seguridad Social, así como las de promoción interna, las del 10 por 100 adicional previsto en el artículo 18 de la Ley 30/1984, de 2 de agosto, y las de reserva para personas con minusvalías, permanecerán invariables.

Finalmente, a tenor de lo dispuesto en el artículo 13.5 del Real Decreto 2223/1984, de 19 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento General de Ingreso de Personal al Servicio de la Administración del Estado, el presente incremento de plazas no conlleva la apertura de nuevo plazo de presentación de instancias.

Madrid, 24 de julio de 1989.–El Secretario de Estado, P. D. (Orden de 25 de mayo de 1987), la Directora general de la Función Pública, María Teresa Mogín Barquín.

Ilmos. Sres. Presidente del Instituto Nacional de Administración Pública, Directora general de la Función Pública y Presidente de la Comisión Permanente de Selección de Personal.

MINISTERIO DE RELACIONES CON LAS CORTES Y DE LA SECRETARIA DEL GOBIERNO

17510 *ORDEN de 18 de julio de 1989 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis de fertilizantes.*

Las Ordenes de 30 de noviembre de 1976 («Boletín Oficial del Estado» de 4 de enero de 1977), de 31 de julio de 1979 («Boletín Oficial del Estado», de 29 y 30 de agosto), 17 de septiembre de 1981 («Boletín Oficial del Estado» de 14 de octubre), y 1 de diciembre de 1981 («Boletín Oficial del Estado» de 20 de enero de 1982), establecieron diversos métodos oficiales de análisis de fertilizantes.

Como consecuencia de la integración de España en la Comunidad Económica Europea se hace necesario armonizar nuestra legislación con la correspondiente comunitaria especialmente con lo dispuesto en las Directivas del Consejo 76/116/CEE de 18 de diciembre de 1975 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» L número 24, de 3 de enero de 1976), y 80/876/CEE de 15 de julio de 1980 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» L número 250, de 23 de septiembre), y las Directivas de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» L número 213, de 22 de agosto), 79/138/CEE de 14 de diciembre de 1978 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» L número 39 de 14 de febrero de 1979), 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» L número 38 de 7 de febrero de 1987), y 82/126/CEE de 22 de diciembre de 1987 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» L número 63 de 9 de marzo de 1988), sobre métodos de análisis para el control oficial de fertilizantes.

En este sentido, la determinación, con carácter general, de los requisitos sanitarios de las reglamentaciones técnico-sanitarias de los alimentos, servicios o productos, directa o indirectamente relacionados con el uso y consumo humanos corresponde a la Administración del Estado, en virtud de lo dispuesto en el artículo 40.2, en relación con la disposición adicional segunda de la Ley 14/1986, de 25 de abril, General de Sanidad («Boletín Oficial del Estado» de 29 de abril), y artículo 149.1.1 y 16 de la Constitución Española.

En su virtud, a propuesta de los Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo, previo informe preceptivo de la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria y oídos los representantes de las organizaciones afectadas,

Este Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno dispone:

Primero.–Se aprueban como oficiales los métodos de análisis de fertilizantes que se detallan en el anexo.

Segundo.–Cuando no existan métodos oficiales para determinados análisis podrán ser utilizados los aprobados por los Organismos nacionales o internacionales de reconocida solvencia.

DISPOSICION ADICIONAL

Lo dispuesto en la presente Orden y en los métodos de análisis de fertilizantes que se aprueban se dicta en virtud de lo establecido en el artículo 149.1.1 y 16 de la Constitución Española.

DISPOSICION DEROGATORIA

Quedan derogadas las disposiciones de igual o inferior rango que se opongan a la presente Orden, y en particular los métodos números 1, 2, 6(a), 6(b), 6(c), 7(a), 7(b), 8, 10(a), 11, 12, 15, 16, 16(b), 17, 17(b), 18, 19, 20(a), 20(b), 20(c), 24 y 28 que figuran en las Ordenes de 30 de noviembre de 1976 («Boletín Oficial del Estado» de 4 de enero de 1977), 31 de julio de 1979 («Boletín Oficial del Estado» de 29 y 30 de agosto), y 17 de septiembre de 1981 («Boletín Oficial del Estado» de 14 de octubre).

Madrid, 18 de julio de 1989.

ZAPATERO GOMEZ

Excmos. Sres. Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo.

ANEXO

METODOS OFICIALES DE ANALISIS DE FERTILIZANTES

INDICE

1(a). GRADO DE FINURA DE MOLIENDA EN SECO
1(b). GRADO DE FINURA DE MOLIENDA DE LOS FOSFATOS NATURALES BLANDOS
1(c). GRANULOMETRIA
2. PREPARACION DE LA MUESTRA
6(a). NITROGENO TOTAL EN LA CIANAMIDA CALCICA SIN NITRATOS
6(b). NITROGENO TOTAL EN LA CIANAMIDA CALCICA CON NITRATOS
6(c). NITROGENO TOTAL EN LA UREA
6(d). DIFERENTES FORMAS DE NITROGENO PRESENTES SIMULTANEAMENTE EN LOS ABONOS QUE LO CONTIENEN EN FORMA NITRICA, AMONIACAL, UREICA Y CIANAMIDICA.
6(e). DIFERENTES FORMAS DE NITROGENO PRESENTES SIMULTANEAMENTE EN LOS ABONOS QUE SOLO LO CONTIENEN EN FORMA NITRICA, AMONIACAL Y UREICA.
7. NITROGENO AMONIACAL
8(a). NITROGENO NITRICO Y AMONIACAL (METODO ULSCH).
8(b). NITROGENO NITRICO Y AMONIACAL (METODO ARND)
8(c). NITROGENO NITRICO Y AMONIACAL (METODO DEVARDA)
11. BIURET EN LA UREA
12. NITROGENO CIANAMIDICO
15. FOSFORO SOLUBLE EN LOS ACIDOS MINERALES
16. FOSFORO SOLUBLE EN AGUA
17. FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO AMONICO NEUTRO
18(a). FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO AMONICO ALCALINO (METODO PETERMANN, A 65 °C)
18(b). FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO AMONICO ALCALINO (METODO PETERMANN A TEMPERATURA AMBIENTE).
18(c). FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO AMONICO ALCALINO DE JOULIE
19(a). FOSFORO SOLUBLE EN ACIDO CITRICO AL 2%
19(b). FOSFORO SOLUBLE EN ACIDO FORMICO AL 2%
20. POTASIO SOLUBLE EN AGUA (METODO GRAVIMETRICO)
24(a). MAGNESIO SOLUBLE EN AGUA (POR ABSORCION ATOMICA)
24(b). MAGNESIO TOTAL (POR ABSORCION ATOMICA)
24(c). MAGNESIO SOLUBLE EN AGUA (VOLUMETRIA CON EDTA)
24(d). MAGNESIO TOTAL (VOLUMETRIA CON EDTA)
28(a). CLORO
28(b). CLORO (EN FORMA DE ION CLORURO)
30(b). COBRE
38. pH
39(a). CICLOS TERMICOS
39(b). CICLOS TERMICOS
40. RETENCION DE ACEITE
41. COMPONENTES COMBUSTIBLES
42. DETONABILIDAD

1(a). GRADO DE FINURA DE MOLIENDA EN SECO

1(a).1. PRINCIPIO

Se determinan 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.

Se aplica exclusivamente a los abonos C.E.E. para los que está prevista la determinación del grano de finura de molienda utilizando tamices de 0,630 mm y 0,160 mm de abertura de malla.

1(a).2. MATERIAL Y APARATOS

1(a).2.1. Aparato mecánico para tamizar.

1(a).2.2. 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.

1(a).3. PROCEDIMIENTO

Pesar, con aproximación de 50 mg, 50 g de producto.

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 10 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 fuera 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.

1(a).4. CALCULOS

% grado de finura en el tamiz de 0,630 mm = $(50 - M_1) \times 2$.

% grado de finura en el tamiz de 0,160 mm = $50 - (M_1 + M_2) \times 2$.

Siendo:

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 redondean a la unidad superior.

1(a).5. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 7.1.

1(b). GRADO DE FINURA DE MOLIENDA DE LOS FOSFATOS NATURALES BLANDOS

1(b).1. 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.

Es aplicable exclusivamente a los fosfatos naturales blandos.

1(b).2. MATERIAL Y APARATOS

1(b).2.1. 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.

1(b).2.2. Embudo de cristal de 20 cm de diámetro montado sobre un soporte.

1(b).2.3. Vasos de precipitado de 250 ml

1(b).2.4. Estufa de desecación.

1(b).3. REACTIVOS

1(b).3.1. Solución de hexametafosfato de sodio al 1%.

1(b).4. PROCEDIMIENTO

1(b).4.1. Pesar, con aproximación de 50 mg, 50 g de muestra. Lavar con agua las dos caras de cada uno de los tamices y encajar el tamiz de 0,125 mm de abertura en el tamiz de 0,063 mm.

1(b).4.2. Poner la muestra en el tamiz superior. Tamizar bajo un chorrito de agua fría (se puede utilizar agua corriente) hasta que ésta pase prácticamente clara. Se procura que el caudal del chorro sea tal que el 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.

Volver a colocar el tamiz de 0,125 mm sobre el de 0,063 mm.

Transferir el eventual contenido del recipiente de recogida al tamiz superior y reemprender el tamizado bajo un chorrito 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 posible de agua.

Poner los vasos en la estufa a 105 °C durante 2 horas.

Dejar enfriar, despegar los residuos con ayuda de un pincel y pesarlos.

1(b).5. CALCULOS

Grado de finura % en el tamiz de 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

Grado de finura % en el tamiz de 0,063 mm = $50 - (M_1 + M_2) \times 2$

Siendo:

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 redondean a la unidad superior.

1(b).6. OBSERVACIONES

En el caso de que al terminar el tamizado se constate la presencia de grumos en algunos de los tamices se debe efectuar el análisis de la siguiente forma:

Verter lentamente, mientras se agita 50 g de la muestra en un frasco de aproximadamente un litro que contenga 500 ml de solución de hexametafosfato de sodio (1(b).3.1). 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 en 1(b).4.2.

1(b).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 7.2.

1(c). GRANULOMETRIA

1(c).1. PRINCIPIO

La muestra se tamiza, a mano o a máquina, con un conjunto de 3 tamices encajados entre sí. La cantidad de muestra recogida en cada tamiz se pesa por separado y se calculan los porcentajes.

Este método es aplicable a los abonos simples a base de nitrato de amonio y alto contenido en nitrógeno.

1(c).2. MATERIAL Y APARATOS

1(c).2.1. Tamices de laboratorio con fondo de malla metálica de 200 mm de diámetro y 2 mm, 1mm y 0,5 mm respectivamente de abertura de malla. Están provistos de tapadera y un recipiente para recoger el tamizado.

1(c).2.2. Balanza de 0,1 g de sensibilidad.

1(c).2.3. Si es posible, un agitador mecánico para imprimir movimientos verticales y horizontales al conjunto de tamices.

1(c).3. PROCEDIMIENTO

1(c).3.1. Dividir la muestra en fracciones representativas de unos 100 g.

1(c).3.2. Pesar una de estas fracciones con aproximación de 0,1 g.

1(c).3.3. Disponer el juego de tamices por orden creciente de abertura (0,5 mm, 1 mm, 2 mm).

Colocar la muestra, una vez pesada, en el tamiz superior. Cerrar con la tapadera el tamiz superior.

1(c).3.4. Agitar horizontal y verticalmente, a mano o mecánicamente. En caso de agitación manual, dar unos golpecitos de vez en cuando. Continuar la agitación durante 10 minutos, o hasta el momento en que la cantidad de muestra que pase a través de cada tamiz en un minuto, sea inferior a 0,1 g.

1(c).3.5. Desencajar los tamices uno a uno y recoger su contenido. En caso necesario, cepillar ligeramente la cara inferior con un cepillo suave.

1(c).3.6. Pesar, con aproximación de 0,1 g, la cantidad contenida en cada tamiz y la recogida en el recipiente.

1(c).4. CALCULOS

1(c).4.1. Evaluación de los resultados.

Expresar los pesos de las fracciones recogidas en tanto por ciento del total de las fracciones (no del peso inicial objeto del análisis). Calcular el porcentaje del peso recogido en el recipiente (partículas inferiores a 0,5 mm.), llamese A %. Calcular el porcentaje de sustancia recogida en el tamiz de 0,5 mm, llámese B %. Calcular el porcentaje de sustancia recogida de granulometría inferior a 1,0 mm, llámese (A + B) %. El peso total no debe diferir en más de un 2% del peso inicial.

1(c).4.2. Efectuar, por lo menos, dos análisis distintos. Los resultados obtenidos para A no pueden diferir en más del 1% en valor absoluto, ni los obtenidos para B en más del 1,5% en valor absoluto. En caso contrario, repetir el análisis.

1(c).4.3. Dar la media de los dos resultados obtenidos para A y para A + B.

1(c).5. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 5. Anexo II.

2.- PREPARACION DE LA MUESTRA

2.1.- 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.

2.2.- MATERIAL Y APARATOS

2.2.1.- Divisor de muestras (facultativo).

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

2.2.3.- Frascos de 250 ml con cierre hermético.

2.2.4.- Mortero con mano de procelana o triturador.

2.3.- PROCEDIMIENTO

2.3.1.- Elección del tratamiento.

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

2.3.1.1.- Muestras finales que no deben triturarse.

Nitrato de calcio, nitrato de calcio y de magnesio, nitrato de sodio, nitrato de Chile, cianamida cálcica, cianamida cálcica nitrada, sulfato de amonio, nitratos de amonio con más del 30% de N, urea, escorias de desfosforación, fosfato natural parcialmente soluble, fosfato bicálcico dihidrato precipitado, fosfato calcinado, fosfato aluminocálcico, fosfato natural blando.

2.3.1.2.- Muestras finales que en parte deben dividirse y en parte triturarse.

Se trata de productos con los que se efectúan 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: escorias Thomas, fosfato aluminocálcico, fosfato calcinado, fosfato natural blando y 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 cuarteo.

2.3.1.3.- Muestras finales cuyas determinaciones se efectúan en su totalidad sobre un producto triturado.

Podrá triturarse solo una parte representativa de la muestra final. Se trata de todos los demás abonos de la lista que no figuren en los apartados 2.3.1.1. y 2.3.1.2.

2.3.2.- Forma de proceder

La parte de la muestra final a que se refieren los apartados 2.3.1.2. y 2.3.1.3 se tamiza rapidamente en un tamiz de 0.5 mm

de abertura de malla. El residuo se tritura brevemente de forma que se obtenga un producto que contenga un mínimo de partículas finas, y se tamiza. El triturado debe efectuarse de forma que el producto no se caliente en exceso. Se repite la operación tantas veces como sea necesario hasta que no quede absolutamente ningún residuo, efectuándola lo más rapidamente posible para evitar cualquier aumento o pérdida de sustancia (agua, amoníaco). La totalidad del producto triturado y tamizado se introduce en un frasco limpio con cierre hermético.

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

2.3.3.- Casos particulares.

2.3.3.1. Abonos que contengan varias clases de cristales.

En estos casos se producen a menudo fenómenos de estratificación. Debe, por tanto, triturarse la muestra y hacerla pasar por el tamiz de 0,2 mm de abertura de malla. Ejemplo: mezcla de fosfato de amonio y nitrato de potasio. Se recomienda para tales productos triturar la totalidad de la muestra final.

2.3.3.2. Residuo difícil de triturar que no contenga sustancias fertilizantes.

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

2.3.3.3. Productos que pueden descomponerse por el calor

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

2.3.3.4. Productos anormalmente húmedos o que hayan adquiriendo una textura pastosa por el triturado.

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

2.4.- **REFERENCIAS**

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método Nº 1.

6(a). NITROGENO TOTAL EN LA CIANAMIDA CALCICA SIN NITRATOS

6(a).1. PRINCIPIO

Tras la kjeldahlización el nitrógeno amoniacal formado se desplaza con hidróxido de sodio y se recoge y dosifica en una solución valorada de ácido sulfúrico.

Este método se aplica exclusivamente a la cianamida cálcica exenta de nitratos.

6(a).2. MATERIAL Y APARATOS

6(a).2.1. Aparato de destilación como en (7.2)

6(a).2.2. Matraz Kjeldahl de capacidad adecuada y cuello largo.

6(a).2.3. Pipetas de precisión de 50, 100 y 200 ml.

6(a).2.4. Matraz aforado de 250 ml.

6(a).3. REACTIVOS

6(a).3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y de cualquier compuesto nitrogenado.

6(a).3.2. Acido sulfúrico diluido (d = 1,54) (1: 1 en volumen).

6(a).3.3. Sulfato de potasio p.a.

6(a).3.4. Catalizador.

Oxido de cobre (CuO): de 0,3 a 0,4 g por determinación o una cantidad equivalente de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), es decir, de 0,95 a 1,25 g por determinación.

6(a).3.5 Solución de hidróxido de sodio exenta de amoníaco, con un contenido aproximado de NaOH del 30% (d:1,33).

6(a).3.6. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.

6(a).3.7. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1N, exenta de carbonatos (Para la variante a, del método 7).

6(a).3.8. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N.

6(a).3.9. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, exenta de carbonatos. (Para la variante b, método 7).

6(a).3.10. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,5 N.

6(a).3.11. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,5 N, exenta de carbonatos. (Para la variante c, método 7).

6(a).3.12. 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 a 1 l con agua.

Solución B: Disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar a 1 l.

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

Este indicador es violeta en medio ácido, gris en medio neutro y verde en medio alcalino, se utiliza 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

6(a).3.13. Indicador de rojo de metilo:

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

6(a).3.14. Piedra pómez en granos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

6(a).3.15. Sulfocianuro de potasio p.a.

6(a).4. PROCEDIMIENTO

6(a).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método nº 2

6(a).4.2. Preparación de la solución.

Pesar 1 g de la muestra con aproximación de 1 mg e introducirlo en el matraz kjeldahl.

Añadir 50 ml de ácido sulfúrico diluído (6(a).3.2) de 10 a 15 g de sulfato de potasio (6(a).3.3) y uno de los catalizadores (6(a).3.4). Calentar suavemente para eliminar el agua, mantener en ebullición moderada durante dos horas, dejar enfriar y diluir con 100 ó 150 ml de agua. Enfriar de nuevo, transvasar cuantitativamente la suspensión al matraz aforado de 250 ml, enrasar con agua, agitar y filtrar sobre filtro seco en un recipiente seco.

6(a).4.3. Análisis de la solución.

Tomar con la pipeta de precisión una alícuota de la solución así obtenida de 50, 100 ó 200 ml según la variante elegida (ver Método 7).

Destilar el amoníaco según el método operatorio descrito en el método 7., teniendo la precaución de poner en el matraz de destilación un gran exceso de solución de hidróxido de sodio Na OH (6(a).3.5).

6(a).4.4. Prueba en blanco.

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

6(a).4.5. Pueba de control.

Con anterioridad a los análisis comprobar el buen funcionamiento del aparato utilizando una alícuota de una solución valorada de sulfocianuro de potasio (6(a).3.15) que tenga aproximadamente la misma concentración de nitrógeno que la muestra.

6(a).5. CALCULOS

Expresar el resultado en tanto por ciento de nitrógeno (N) contenido en el abono tal como se ha recibido para el análisis.

Variante a): N% = (50 - A) x 0,7

Variante b): N% = (50 - A) x 0,7

Variante c): N% = (35 - A) x 0,875

6(a).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.3.1.

6(b). NITROGENO TOTAL EN LA CIANAMIDA CALCICA CON NITRATOS

6(b).1. PRINCIPIO

El ataque directo por kjeldahl no es aplicable a las cianamidas cálcicas que contienen nitratos. Por ésto, el nitrógeno nítrico se reduce a nitrógeno amoniacal mediante hierro metálico y cloruro de estaño (II) antes de la kjeldahlización.

Este método se aplica a la cianamida cálcica que contenga nitratos.

6(b).2. MATERIAL Y APARATOS

Como en 6(a).2

6(b).3. REACTIVOS

6(b).3.1. Agua destilada o desmineralizada exenta de dióxido de carbono y de cualquier compuesto nitrogenado.

6(b).3.2. Acido sulfúrico (d = 1,84).

6(b).3.3. Hierro en polvo reducido con hidrógeno p.a.

6(b).3.4. Sulfato de potasio para análisis finamente pulverizado p.a.

6(b).3.5. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.

6(b).3.6. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N, exenta de carbonatos. (Para la variante a, del método 7).

6(b).3.7. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N.

6(b).3.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, exenta de carbonatos. (Para la variante b, del método 7).

6(b).3.9. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,5 N.

6(b).3.10. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,5 N, exenta de carbonatos. (Para la variante c, del método 7).

6(b).3.11. 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 a 1 l con agua.

Solución B: Disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar a 1 l.

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

Este indicador es violeta en medio ácido, gris en medio neutro y verde en medio alcalino. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de este indicador.

6(b).3.12. Indicador de rojo en metilo

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

6(b).3.13. Solución de cloruro de estaño (II).

Disolver 120 g de $SnCl_2.2H_2O$ para análisis en 400 ml de ácido clorhídrico concentrado puro (d = 1,18) y completar a 1 l con agua. La solución debe quedar completamente transparente y se prepara inmediatamente antes de su empleo. Es indispensable comprobar el poder reductor del cloruro de estaño (II): Disolver 0,5 g de $Sn\ Cl_2.2H_2O$ en 2 ml de ácido clorhídrico concentrado puro (d = 1,18) y completar a 50 ml con agua. Añadir a continuación 5 g de sal de Seignette (tartrato doble de sodio y potasio) y una cantidad suficiente de bicarbonato de sodio p.a., para que la solución sea alcalina al papel de tornasol.

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

1 ml de la solución de iodo 0,1 N corresponde a 0,01128 g de $SnCl_2.2H_2O$.

Por lo menos el 80% del estaño total presente en esta solución debe encontrarse en forma bivalente. Así pues, se debe gastar en la valoración por lo menos 35 ml de la solución de iodo 0,1 N.

6(b).3.14. Solución de hidróxido de sodio con un contenido aproximado del 30% de NaOH (d = 1,33), exenta de amoníaco.

6(b).3.15 Solución patrón nítrico amoniacal.

Pesar 2,500 g de nitrato de potasio p.a. y 10,160 g de sulfato de amonio p.a. y ponerlos en un matraz aforado de 250 ml. Disolver con agua y completar a 250 ml. 1 ml de esta solución contiene 0,010 g de nitrógeno.

6(b).3.16. Piedra pómez en grano, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

6(b).4. PROCEDIMIENTO

6(b).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método nº 2.

6(b).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 1 g de la muestra y ponerlo en el matraz kjeldahl. Añadir 0,5 g de hierro en polvo (6(b).3.3) y 50 ml de solución de cloruro de estaño (II) (6(b).3.13) agitar y dejar media hora en reposo. Durante el reposo, agitar de nuevo a los 10 y a los 20 minutos. Añadir, a continuación, 10 g de sulfato de potasio (6(b).3.4) y 30 ml de ácido sulfúrico (6(b).3.2). Llevar a abullición y proseguir el ataque durante una hora a partir de la aparición de humos blancos.

Dejar enfriar y diluir con 100 - 150 ml de agua. Trasvasar cuantitativamente la suspensión a un matraz aforado de 250 ml, enfriar, completar el volumen con agua, agitar y filtrar sobre filtro plano seco en un recipiente seco. En vez de transvasar la suspensión para aplicar las variantes a, b ó c, empleadas en el método 7, se puede destilar directamente el nitrógeno amoniacal de esta solución, después de añadir un gran exceso de hidróxido de sodio (6(b).3.14).

6(b).4.3. Análisis de la solución.

Tomar con una pipeta de precisión, según la variante a, b ó c utilizada en el método 7 una alícuota de 50, 100 ó 200 ml de la solución así obtenida. Destilar el amoníaco según el procedimiento descrito en el método 7, tomando la precaución de añadir al matraz de destilación un gran exceso de hidróxido de sodio (6(b).3.14).

6(b).4.4. Prueba en blanco.

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

6(b).4.5. Prueba de control.

Con anterioridad al análisis, comprobar el buen funcionamiento del aparato y la ejecución correcta de la técnica con la solución patrón con contenidos en nitrógeno amoniacal y nítrico equivalentes a las cantidades de nitrógeno cianamídico y nítrico contenidas en la cianamida cálcica con nitratos.

Para ello, colocar en el matraz kjeldahl, 20 ml de la solución patrón (6(b).3.15).

Efectuar el análisis según la técnica indicada en los puntos 6(b).4.2 y 6 (b).4.3.

6(b).5. CALCULOS

El resultado del análisis se expresa en tanto por ciento de nitrógeno total presente en el abono tal como se ha recibido para el análisis.

Variante a: N% = (50 - A) x 0,7

Variante b: N% = (50 - A) x 0,7

Variante c: N% = (35 - A) x 0,875.

6(b).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.3.2.

6(c). NITROGENO TOTAL EN LA UREA

6(c).1. PRINCIPIO

La urea se transforma cuantitativamente por ebullición en presencia de ácido sulfúrico en nitrógeno amoniacal. Este método se aplica exclusivamente a la urea exenta de nitratos.

6(c).2. MATERIAL Y APARATOS

6(c).2.1. Aparato de destilación, ver método 7.

6(c).2.2. Matraz aforado de 500 ml.

6(c).2.3. Pipetas de precisión de 25,50 y 100 ml.

6(c).3. REACTIVOS

6(c).3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y de cualquier compuesto nitrogenado.

6(c).3.2. Acido sulfúrico concentrado (d = 1,84).

6(c).3.3. Solución de hidróxido de sodio, exenta de amoníaco, con un contenido aproximado de un 30% de NaOH (d = 1,33).

6(c).3.4. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.

6(c).3.5. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N, exenta de carbonatos. (para la variante a, del método 7).

6(c).3.6. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N.

6(c).3.7. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, exenta de carbonatos. (Para la variante b, del método 7).

6(c).3.8. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,5 N.

6(c).3.9. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,5 N, exenta de carbonatos. (Para la variante c, del método 7).

6(c).3.10. 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 a 1 l con agua.

Solución B: Disolver 1 g de azul de metileno y completar a 1 l con agua.

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

Este indicador es violeta en medio ácido, gris en medio neutro y verde en medio alcalino; utilizar 0,5 ml (diez gotas) de este indicador.

6(c).3.11. Indicador de rojo de metilo.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95° y completar a 100 ml con agua, filtrar en caso necesario. Se puede utilizar 4 ó 5 gotas de este indicador en vez del anterior.

6(c).3.12. Piedra pómez en grano lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

6(c).3.13. Urea p.a.

6(c).4. PROCEDIMIENTOS

6(c).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método nº 2.

6(c).4.2. Preparación de la solución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 2,5 g de muestra. Introducirla en un matraz Kjeldahl de 300 ml y humedecer con 20 ml de agua. Añadir agitando 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (6(c).3.2.) y unos granos de piedra pómez para regular la ebullición. Introducir en el cuello del matraz un embudo de vidrio de vástago largo para evitar posibles proyecciones y calentar, al principio, con suavidad, después enérgicamente, hasta desprendimiento de humos blancos (30 a 40 minutos). Dejar enfriar, diluir con unos 100 o 150 ml de agua. Trasvasar cuantitativamente el líquido a un matraz aforado de 500 ml, despreciando un posible precipitado; enfriar a la temperatura ambiente.

Completar el volumen con agua, agitar y, en caso necesario, filtrar en un recipiente seco.

6(c).4.3. Análisis de la disolución.

Tomar una alícuota de 25, 50 ó 100 ml con una pipeta de precisión, según la variante elegida (ver método 7) de la disolución anterior y destilar el amoníaco según el procedimiento descrito en el método 7, tomando la precaución de añadir al matraz de destilación un gran exceso de la solución de NaOH (6(c).3.3).

6(c).4.4. Prueba en blanco.

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

6(c).4.5. Prueba de control.

Con anterioridad al análisis, comprobar el buen funcionamiento del aparato y la correcta ejecución de la técnica, utilizando una alícuota de una disolución de urea para análisis 6(c).3.13 recien preparada.

6(c).5. CALCULOS

Expresar el resultado analítico en tanto por ciento de nitrógeno N contenido en el abono tal como se ha recibido para el análisis.

Variante a: N% = (50 - A) x 1,12

Variante b: N% = (50 - A) x 1,12

Variante c: N% = (35 - A) x 1,40

6(c).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.3.3.

6(d). DIFERENTES FORMAS DE NITROGENO PRESENTES SIMULTANEAMENTE EN LOS ABONOS QUE LO CONTIENEN EN FORMA NITRICA, AMONIACAL, UREICA Y CIANAMIDICA.

6(d).1. PRINCIPIO

Este método se aplica a todos los abonos previstos en la Directiva 76/116/CEE que contengan nitrógeno en formas diversas.

6(d).1.1. Nitrógeno total soluble e insoluble.

Según la lista de los abonos tipo (anexo I de la Directiva 76/116/CEE) esta determinación se limita a los productos que contienen cianamida cálcica.

6(d).1.2. En abonos sin nitratos, la muestra se mineraliza por kjeldahlización directa.

6(d).1.3. En abonos con nitratos, la muestra se mineraliza por kjeldahlización después de reducirla mediante hierro metálico y cloruro de estaño (II).

En ambos casos se determina el amoniáco por el método 7.

Si el análisis da un contenido en nitrógeno insoluble superior al 0,5%, se da por supuesto que el abono contiene otras formas de nitrógeno insoluble no incluídas en la lista de la Directiva 76/116/CEE.

6(d).1.4. Formas de nitrógeno soluble.

A partir de una misma disolución, se determina sobre diferentes alícuotas.

6(d).1.5. Nitrógeno total soluble, en muestras sin nitratos, por kjeldahlización directa.

6(d).1.6. Nitrógeno total soluble, en muestras con nitratos, por kjeldahlización sobre una alícuota de la disolución, después de reducirla por el método ULSCH, determinando el amoníaco tanto en este caso como en el anterior por el método 7.

6(d).1.7. Nitrógeno total soluble, salvo el nitrógeno nítrico, por kjeldahlización, después de eliminar en medio ácido el nitrógeno nítrico mediante el sulfato de hierro (II), determinando el amoníaco por el método 7.

6(d).1.8. El nitrógeno nítrico por diferencia, en ausencia de cianamida cálcica, entre los puntos 6(d).1.6. y 6(d).1.7. y/o entre el nitrógeno total soluble 6(d).1.6. y la suma del nitrógeno amoniacal y del nitrógeno ureíco (6(d).1.10 ó 6(d).1.11) + (6(d).1.12 ó 6(d).1.13) ó 6(d).1.14).

6(d).1.9. El nitrógeno nítrico por diferencia, en presencia de cianamida cálcica, entre los puntos 6(d).1.6 y 6(d).1.7 así como entre el punto 6(d).1.6 y la suma de los puntos (6(d).1.10 ó 6(d).1.11) + (6(d).1.12 ó 6(d).1.13 ó 6(d).1.14) + 6(d).1.15.

6(d).1.10. El nitrógeno amoniacal, cuando se encuentre unicamente en forma amoniacal o amoniacal más nítrica, se determina aplicando el método 7.

6(d).1.11. En presencia de nitrógeno ureíco y/o cianamídico el nitrógeno amoniacal se determina por destilación en frío tras una ligera alcalinización, recogiéndose el amoníaco sobre una solución valorada de ácido sulfúrico según el método 7.

6(d).1.12. El nitrógeno ureíco se determina transformándolo en amoníaco por medio de la ureasa y valorándolo posteriormente con una disolución de ácido clorhídrico.

6(d).1.13 El nitrógeno ureíco también se puede determinar por gravimetría con xanthidrol; el biuret presente precipita al mismo tiempo pero se puede asimilar al nitrógeno ureíco sin cometer un gran error, dado que su concentración en los abonos compuestos es, en general, muy baja.

6(d).1.14. Además el nitrógeno ureíco se puede calcular por diferencia según el siguiente cuadro:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N cianamídico	N uréico
1	ausente	presente	presente	(6(d).1.5) - (6(d).1.11 + 6(d).1.15)
2	presente	presente	presente	(6(d).1.7) - (6(d).1.11 + 6(d).1.15)
3	ausente	presente	ausente	(6(d).1.5. - (6(d).1.11)
4	presente	presente	ausente	(6(d).1.7) - (6(d).1.11)

6(d).1.15. El nitrógeno cianamídico se determina por precipitación como compuesto argéntico, determinando el nitrógeno del precipitado por el método kjeldahl.

6(d).2. MATERIAL Y APARATOS

6(d).2.1. Destilador
Ver método 7

6(d).2.2. Aparato para la determinación del nitrógeno amoniacal según la técnica analítica (6(d).4.2) (ver figura 1).
El aparato está constituído por un recipiente cilíndrico de forma especial, provisto de un cuello lateral obturable, de un tubo de empalme con bola de seguridad y de un tubo perpendicular para la entrada de aire. Los tubos pueden conectarse al recipiente mediante un tapón normal de látex perforado. Es importante dar la forma adecuada a los extremos de los tubos de entrada de aire, pues las burbujas de gas deben repartirse uniformemente en las soluciones contenidas en el recipiente y el erlenmeyer. El mejor dispositivo está formado por pequeñas piezas fungiformes con un diámetro exterior de 20 mm provistas en su extremidad de 6 aberturas de un mm de diámetro.

6(d).2.3. Aparato para la determinación del nitrógeno ureíco por el método de la ureasa.
Está formado por un erlenmeyer de 300 ml, provisto de un embudo con llave y de un pequeño absorbedor (ver figura 2).

6(d).2.4. Agitador mecánico rotatorio, regulado a 35 - 40 revoluciones por minuto.

6(d).2.5. pH-metro

6(d).2.6. Estufa regulable.

6(d).2.7. Pipetas de precisión de 2, 5, 10, 20, 25, 50 y 100 ml.

6(d).2.8. Matraces kjeldahl de cuello largo de 300 y 500 ml.

6(d).2.9. Matraces aforados de 100, 250, 500 y 1.000 ml.

6(d).2.10. Crisoles de placa filtrante: diámetro de poros de 5 a 15 um.

6(d).2.11. Morteros.

6(d).3. REACTIVOS

6(d).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

6(d).3.2. Sulfato de potasio (p.a.).

6(d).3.3. Hierro puro para análisis, reducido con hidrógeno (la cantidad de hierro empleada será capaz de reducir 50 mg de nitrógeno nítrico como mínimo).

6(d).3.4. Sulfocianuro de potasio (p.a.).

6(d).3.5. Nitrato de potasio (p.a.).

6(d).3.6. Sulfato de amonio (p.a.).

6(d).3.7. Urea (p.a.).

6(d).3.8. Acido sulfúrico diluido 1:1 en volumen.

6(d).3.9. Disolución valorada de ácido sulfúrico o,2 N.

6(d).3.10. Disolución concentrada de hidróxido de sodio.
Disolución acuosa de un 30% (P/V) de NaOH, exenta de amoníaco.

6(d).3.11. Disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, exenta de carbonatos.

6(d).3.12. Disolución de cloruro de estaño (II).
Disolver 120 g de $SnCl_2 . 2H_2O$ para análisis en 400 ml de ácido clorhídrico concentrado puro (d = 1,18) y completar a 1 l con agua. La disolución debe estar completamente clara y preparada inmediatamente antes de su empleo.
Es indispensable comprobar el poder reductor del cloruro de estaño (II). Para ello, disolver 0,5 g de $SnCl_2 . 2H_2O$ en 2 ml de ácido clorhídrico concentrado puro (d = 1,18) y completar a 50 ml con agua. Añadir a continuación, 5 g de sal de Seignette (p.a.) (tartrato doble de sodio y potasio) y la cantidad suficiente de bicarbonato de sodio (p.a.) para que la disolución sea alcalina al papel de tornasol. Valorar con una disolución de iodo 0,1 N utilizando como indicador una solución de almidón.
1 ml de disolución de iodo 0,1 N corresponde a 0,01128 g de $Sn Cl_2 . 2H_2O$.
Al menos el 80% del estaño total presente en dicha disolución debe encontrarse en forma bivalente. Así pues, en la valoración deberán gastarse por lo menos 35 ml de la disolución de iodo 0,1 N.

6(d).3.13. Acido sulfúrico (d_{20} = 1,84).

6(d).3.14. Acido clorhídrico diluido 1:1 en volumen.

6(d).3.15. Acido acético 96 - 100%.

6(d).3.16. Disolución de ácido sulfúrico al 30% en P/V.

6(d).3.17. Sulfato de hierro (II) cristalizado ($Fe SO_4 . 7H_2O$).

6(d).3.18. Disolución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.

6(d).3.19. Alcohol octílico.

6(d).3.20. Disolución saturada de carbonato de potasio.

6(d).3.21. Disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N, exenta de carbonatos.

6(d).3.22. Disolución saturada de hidróxido de bario.

6(d).3.23. Disolución de carbonato de sodio al 10% (P/V).

6(d).3.24. Acido clorhídrico 2 N.

6(d).3.25. Disolución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.

6(d).3.26. Disolución de ureasa.
Poner en suspensión 0,5 g de ureasa activa en 100 ml de agua destilada. Llevar a pH 5,4 con ácido clorhídrico 0,1 N (6(d).3.25.) en el pH-metro.

6(d).3.27. Xanthidrol.
Disolución al 5% en etanol o metanol (6(d).3.33.) (no utitizar productos que den una alta proporción de insoluble). La disolución se conserva durante tres meses en frasco bien tapado y protegido de la luz.

6(d).3.28 Catalizador.
Oxido de cobre (Cu O): 0,3 a 0,4 g por muestra o una cantidad equivalente de sulfato de cobre pentahidratado, de 0,95 a 1,25 g por muestra.

6(d).3.29. Piedra Pómez granulada, lavada al ácido clorhídrico y calcinada.

6(d).3.30. Indicador mixto.
Disolución A: Disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N y llevar a 1 l con agua.
Disolución B: Disolver 1 g de azul de metileno en agua y llevar a 1 l.
Mezclar un volumen de la disolución A con dos volúmenes de la disolución B.
Este indicador es violeta en medio ácido, gris en medio neutro y verde en medio alcalino; se utiliza 0,5 ml (10 gotas) de esta solución de indicador.

6(d).3.31. Indicador de rojo de metilo.
Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, llevar a 100 ml con agua y filtrar en caso necesario. Se puede utilizar este indicador (4 ó 5 gotas) en lugar del anterior.

6(d).3.32. Papeles indicadores.
Tornasol, azul de bromotimol (o cualquier otro papel sensible a pH entre 6 y 8).

6(d).3.33. Etanol o metanol de 95°.

6(d).4. PROCEDIMIENTO

6(d).4.1. Preparación de la muestra.
Ver método nº 2.

6(d).4.2. Nitrógeno total soluble e insoluble.

6(d).4.2.1. Muestras sin nitratos.

6(d).4.2.1.1. Ataque.

pesar, con aproximación de 1 mg una cantidad de la muestra que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno. Introducirla en el matraz del destilador (6(d).2.1.). Añadir de 10 a 15 g de sulfato de potasio (6(d).3.2.), el catalizador (6(d).3.28) y unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Agregar a continuación 50 ml de ácido sulfúrico diluido (6(d).3.8.) y agitar con cuidado. Calentar, primero con suavidad, mezclando de vez en cuando hasta que cese la formación de espuma, a continuación, de modo que se obtenga una ebullición regular del líquido, prolongándola una hora a partir del momento en que la disolución quede clara evitando la adherencia de materia orgánica en las paredes del matraz. Dejar enfriar. Añadir, con cuidado y agitando, unos 350 ml de agua. Agitar de nuevo hasta conseguir que la disolución sea lo más completa posible. Dejar enfriar y conectar el matraz al destilador (6(d).2.1.).

6(d).4.2.1.2. Destilación del amoníaco.

Con una pipeta de precisión poner 50 ml de la disolución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (6(d).3.9.) en el vaso donde se va a recoger el destilado (6(d).2.3.). Añadir el indicador (6(d).3.30 ó 6(d).3.31.). El extremo del refrigerante debe quedar, al menos, un centímetro por debajo del nivel de la disolución.

Tomando las precauciones necesarias para evitar pérdidas de amoníaco, añadir, con cuidado, al matraz de destilación la cantidad necesaria de la disolución concentrada de hidróxido de sodio (6(d).3.10.) para alcalinizar fuertemente el líquido (en general 120 ml bastan; se puede comprobar añadiendo unas gotas de fenolftaleína. Al final de la destilación, la disolución del matraz debe permanecer netamente alcalina).

Regular el calentamiento del matraz de manera que se destilen unos 150 ml en media hora. Comprobar con el papel de tornasol (6(d).3.32) si la destilación ha terminado. En caso contrario destilar otros 50 ml y repetir la comprobación hasta que el destilado suplementario dé una reacción neutra con el papel de tornasol (6(d).3.32). Bajar entonces el vaso receptor, destilar todavía algunos ml y enjuagar el extremo del refrigerante.

Valorar el exceso de ácido con una disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (6(d).3.11) hasta el viraje del indicador. Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(d).4.2.2. Muestras con nitratos.

6(d).4.2.2.1. Reducción de nitratos.

Pesar con aproximación de 1 mg una cantidad de muestra que no contenga más de 40 mg de nitrógeno nítrico. Diluirla en un mortero pequeño con 50 ml de agua. Trasvasar con la menor cantidad posible de agua destilada a un kjeldahl de 500 ml. Añadir 5 g de hierro reducido (6(d).3.3) y 50 ml de la disolución de cloruro de estaño (II) (6(d).3.12). Agitar y dejar en reposo media hora. Durante la media hora volver a agitar a los 10 y 20 minutos.

6(d).4.2.2.2. Ataque.

Añadir 30 ml de ácido sulfúrico (6(d).3.13), 5 g de sulfato de potasio (6(d).3.2), la cantidad necesaria de catalizador (6(d).3.28) y unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Calentar suavemente con el matraz ligeramente inclinado. Aumentar lentamente el calor y agitar con frecuencia la disolución para poner en suspensión un posible sedimento, el líquido en principio se oscurece para aclararse después y se forma una suspensión verde amarillenta de sulfato de hierro anhidro. Continuar el calentamiento durante una hora más, después de que la solución esté clara, manteniéndo una ebullición suave. Dejar enfriar. Disolver con cuidado con un poco de agua y añadir poco a poco 100 ml de agua. Agitar y trasvasar el contenido del matraz a otro aforado de 500 ml. Aclarar el matraz varias veces con agua destilada.

Completar el volumen con agua. Homogeneizar y filtrar sobre filtro seco en un recipiente seco.

6(d).4.2.2.3. Análisis de la disolución.

Con una pipeta aforada poner en el matraz del destilador (6(d).2.1) una alícuota que contenga como máximo 100 mg de nitrógeno. Diluir a unos 350 ml con agua destilada, añadir unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Conectar el matraz al aparato y seguir la determinación como en 6(d).4.2.1.2. Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(d).4.3. Nitrógeno total soluble.

6(d).4.3.1. Abonos que no contienen nitrógeno cianamídico.

Pesar 10 g de muestra con aproximación de 1 mg y ponerlos en un matraz aforado de 500 ml, añadir 50 ml de agua y 20 ml de ácido clorhídrico diluído (6(d).3.14).

Agitar y dejar en reposo hasta que cese el posible desprendimiento de dióxido de carbono. Añadir a continuación 400 ml de agua y agitar durante media hora en el agitador rotatorio (6(d).2.4). Enrasar con agua, homogeneizar y filtrar sobre filtro seco, en un recipiente seco.

6(d).4.3.2. Abonos que contienen nitrógeno cianamídico.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 10 g de muestra y ponerlos en un matraz aforado de 500 ml, añadir 400 ml de agua y unas gotas de rojo de metilo (6(d).3.31). En caso necesario acidificar la disolución con ácido acético (6(d).3.15.). Añadir 15 ml de ácido acético (6(d).3.15). Agitar en el agitador rotatorio durante dos horas (6(d).2.4.). En caso necesario volver a acidificar la solución en el transcurso de la operación con ácido acético (6(d).3.15). Enrasar con agua, homogeneizar, filtrar inmediatamente sobre filtro seco en un recipiente seco y efectuar rápidamente la determinación del nitrógeno cianamídico.

Tanto en este caso, como en el anterior, hay que determinar las distintas formas solubles del

nitrógeno el mismo día en que se prepara la disolución, empezando por el nitrógeno cianamídico y el uréico, si están presentes.

6(d).4.3.3. Muestras sin nitratos.

Poner con pipeta en un kjeldahl una alícuota del filtrado (6(d).4.3.1 ó 6(d).4.3.2), con un contenido máximo de nitrógeno de 100 mg. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado 6(d).3.13.), 0,4 g de óxido de cobre ó 1,125 g de sulfato de cobre (6(d).3.28) y unos granos de piedrapómez ((6(d).3.29). Calentar primero moderadamente para iniciar el ataque y a continuación con más fuerza, hasta que el líquido se ponga incoloro o ligeramente verdoso y aparezcan humos blancos. Enfriar, trasvasar cuantitativamente la disolución al matraz del destilador, diluir hasta unos 500 ml con agua y añadir unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Conectar el matraz al destilador (6(d).2.1.) y proseguir la determinación como en 6(d).4.2.1.2.

6(d).4.3.4. Muestras con nitratos.

Poner con pipeta en un erlenmeyer de 500 ml, una alícuota del filtrado (6(d).4.3.1 ó 6(d).4.3.2) que no contenga más de 40 mg de nitrógeno nítrico. En esta fase del análisis, no tiene importancia la cantidad total de nitrógeno. Añadir 10 ml de ácido sulfúrico del 30% (6(d).3.16), 5 g de hierro reducido (6(d).3.3) y tapar inmediatamente el erlenmeyer con un vidrio de reloj. Calentar suavemente hasta que la reacción sea fuerte pero no tumultuosa.

Retirar del fuego y dejar en reposo al menos tres horas a la temperatura ambiente. Con ayuda de un frasco lavador, trasvasar cuantitativamente el líquido a un matraz aforado de 250 ml, desechando el hierro que no se haya disuelto. Enrasar con agua y homogeneizar. Con una pipeta de precisión introducir en un matraz de 300 ml una alícuota que contenga un máximo de 100 mg de nitrógeno. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (6(d).3.13.), 0,4 de óxido de cobre ó 1,25 g de sulfato de cobre (6(d).3.28) y unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Calentar al principio suavemente para iniciar el ataque y después con más fuerza hasta que el líquido se ponga incoloro o ligeramente verdoso y aparezcan humos blancos. Después de enfriar, trasvasar cuantitativamente la solución al destilador, diluir hasta 500 ml con agua y añadir unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Conectar el matraz destilador (6(d).2.1) y proseguir la determinación como en 6(d).4.2.1.2. Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(d).4.4. Nitrógeno total soluble excluído el nitrógeno nítrico.

Con una pipeta aforada, poner en un kjeldahl de 300 ml una alícuota del filtrado 6(d).4.3.1. ó 6(d).4.3.2. que no contenga más de 500 mg de nitrógeno a determinar. Diluir a 100 ml con agua, añadir 5 g de sulfato de hierro II (6(d).3.17), 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (6(d).3.13) y unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Calentar con moderación y posteriormente aumentar el calor hasta la aparición de humos blancos. Continuar el ataque durante 15 minutos. Apagar, poner óxido de cobre como catalizador (6(d)3.28) y volver a calentar lo suficiente para que haya desprendimiento de humos blancos otros diez o quince minutos. Enfriar, trasvasar cuantitativamente el contenido del kjeldahl al matraz de destilación del aparato (6(d).2.1). Diluir a unos 500 ml con agua y añadir unos granos de piedra pómez (6(d).3.29). Conectar el matraz al destilador y proseguir la determinación como en 6(d).4.2.1.2). Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(d)4.5. Nitrógeno nítrico.

6(d)4.5.1. En ausencia de cianamida cálcica.

Se obtiene por diferencia entre los resultados obtenidos en 6(d)4.3.4 y 6(d)4.4 y/o entre el resultado obtenido en 6(d)4.3.4 y la suma de los resultados obtenidos en 6(d)4.6.1 ó 6(d)4.7.1 ó 6(d)4.7.2 ó 6(d)4.7.3.

6(d)4.5.2. En presencia de cianamida cálcica.

Se obtiene por diferencia entre los resultados obtenidos en 6(d)4.3.4 y 6(d)4.4. así como entre el resultado obtenido en 6(d)4.3.4 y la suma de los resultados obtenidos en (6(d)4.6.1 ó 6(d)4.6.2) y (6(d)4.7.1 ó 6(d)4.7.2 ó 6(d)4.7.3)

6(d).4.6. Nitrógeno amoniacal.

6(d)4.6.1. En presencia de nitrógeno amoniacal ó amoniacal más nítrico únicamente.

Con una pipeta aforada, poner una alícuota del filtrado (6(d)4.3.1) que no contenga más de 100 mg de nitrógeno amoniacal en el matraz del destilador (6(d).2.1). Añadir agua hasta un volumen total de unos 350 ml y unos granos de piedra pómez (6(d).3.29) para facilitar la ebullición. Conectar el matraz al destilador, añadir 20 ml de disolución de hidróxido de sodio 6(d).3.10) y destilar como en 6(d)4.2.1.2.

6(d).4.6.2. En presencia de nitrógeno uréico y/o cianamídico.

Con una pipeta aforada, poner una alícuota del filtrado (6(d).4.3.1 ó 6(d)4.3.2), que no contenga más de 20 mg de nitrógeno amoniacal en el matraz seco del destilador (6(d).2.1) y conectarlo. Con una pipeta aforada, poner en el erlenmeyer de 300 ml, 50 ml de la solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N (6(d).3.18) y la suficiente cantidad de agua destilada para que el nivel del líquido quede unos 5 cm por encima de la abertura de la alargadera. Introducir agua destilada por el embudo lateral del recipiente del destilador hasta tener un volumen aproximado de 50 ml y agitar. Añadir unas gotas de alcohol octílico (6(d).3.19) para evitar la formación de espuma que pueda dificultar la entrada de la corriente de gas.

Alcalinizar con 50 ml de disolución saturada de carbonato de potasio (6(d).3.20) y empezar inmediatamente a expulsar de la disolución fría el amoniaco así liberado. La intensa corriente de aire necesaria (caudal aproximado de 3 l por minuto) se purifica previamente haciéndola pasar por frascos de lavado que contienen ácido sulfúrico diluído e hidróxido de sodio diluído. En lugar de utilizar aire a presión, se puede operar también al vacío (trompa de agua), a condición de que la conexión del recipiente donde se recoge el amoníaco con el tubo de introducción sea hermética. La eliminación del amoniaco suele ser completa a las tres horas. Sin embargo es mejor comprobarlo cambiando el erlenmeyer. Una vez terminada la operación, retirar el erlenmeyer del aparato, enjuagar el extremo de la alargadera y las paredes del matraz con un poco de agua destilada. Valorar el exceso de hidróxido de sodio 0,1 N (6(d).3.21) hasta el viraje a gris del indicador (6(d).3.30) o también se puede usar el indicador 6(d).3.31 pero se ve peor el viraje.

Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(d).4.7. Nitrógeno uréico.

6(d)4.7.1. Método de la ureasa.Con una pipeta aforada, poner una alícuota del filtrado (6(d)4.3.1 ó 6(d)4.3.2) que no contenga más de 250 mg de nitrógeno uréico en un matraz aforado de 500 ml. Añadir la disolución de hidróxido de bario (6(d).3.22) para precipitar los fosfatos; añadir el hidróxido de bario en pequeñas proporciones dejando posar el precipitado entre cada adición hasta que éste deje de producirse. Eliminar a continuación el exceso de iones de bario (y de los de calcio que eventualmente se hayan disuelto) mediante la disolución al 10% de carbonato de sodio (6(d).3.23). Dejar sedimentar y comprobar si la precipitación ha sido total. Enrasar, homogeneizar y filtrar con filtro plegado. Con una pipeta aforada tomar 50 ml del filtrado y ponerlos en el erlenmeyer del aparato (6(d).2.1). Acidificar lo más rápidamente posible con ácido clorhídrico 2N (6(d).3.24) hasta pH 3, medido en el pH-metro (6(d)2.5). A continuación llevar a pH 5.4 con hidróxido de sodio 0,1 N (6(d).3.21).

Para evitar pérdidas de amoniaco al hidrolizarse la ureasa, se tapa el erlenmeyer con un tapón provisto de un embudo con llave y de un pequeño recipiente protector que contenga exactamente 2 ml de una solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N(6(d).3.25).

Introducir con el embudo de llave, 20 ml de la solución de ureasa (6(d).3.26 y dejar en reposo durante una hora a 20-25 °C. Con una pipeta aforada poner, a continuación, en el embudo 25 ml de la disolución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (6(d).3.25) dejarlos caer sobre la solución y aclarar con un poco de agua. Igualmente trasferir cuantitativamente el contenido del recipiente protector a la solución contenida en el erlenmeyer. Valorar por retroceso el exceso de ácido con la disolución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (6(d).3.21) hasta obtener un pH de 5,4 medido con el pH-metro (6(d).2.5).

6(d)4.7.2. Método gravimétrico del xanthidrol.

Con una pipeta de precisión poner una alícuota del filtrado (6(d).4.3.1. ó 6(d).4.3.2) que no contenga más de 20 mg de urea en un vaso de precipitado de 250 ml. Añadir 40 ml de ácido acético (6(d).3.15). Agitar con una varilla de vidrio durante un minuto. Dejar depositar el posible precipitado durante cinco minutos. Filtrar sobre filtro plano en un vaso de precipitado de 100 ml, lavar con unos ml de ácido acético (6(d).3.15), después añadir al filtrado 10 ml de xanthidrol (6(d).3.27) gota a gota y agitando continuamente con varilla de vidrio. Dejar en reposo hasta la aparición del precipitado; entonces volver a agitar durante uno o dos minutos. Dejar en reposo una hora y media. Filtrar en un crisol de vidrio de placa filtrante previamente desecado y tarado, haciendo un ligero vacio; lavar tres veces con 5 ml de etanol (6(d).3.32) sin tratar de eliminar totalmente el ácido acético. Secar en la estufa durante una hora a 130 °C (no sobrepasar los 145 °C). Enfriar en un desecador y pesar.

6(d)4.7.3. Método por diferencia.

El nitrógeno uréico también se puede calcular según el cuadro siguiente:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N cianamídico	N úrico
1	ausente	presente	presente	(6(d).4.3.3 ó 6(d).4.3.4) - (6(d).4.6.2 + 6(d).4.8)
2	presente	presente	presente	(6(d).4.4) - (6(d).4.6.2 + 6(d).4.8)
3	ausente	presente	ausente	(6(d).4.3.3 ó 6(d).4.3.4) - (6(d).4.6.2)
4	presente	presente	ausente	(6(d).4.4) - (6(d).4.6.2)

6(d).4.8. Nitrógeno cianamídico.

Tomar una alícuota del filtrado (6(d).4.3.2) que contenga de 10 a 30 mg de nitrógeno cianamídico e introducirla en un vaso de precipitado de 250 ml. Proseguir el análisis según el método 12.

6(d).5. CALCULOS

6(d).5.1. Para el caso 6(d).4.2.1.

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

Donde:

a = Volumen, en ml, de la solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, utilizados en la prueba en blanco, realizada poniendo también en el recpetor del aparato (6(d).2.1.) 50 ml de la disolución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (6(d).3.9).

A = Volumen, en ml, de la disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N, utilizados para el análisis.

M = Peso, en g, de la muestra analizada.

6(d).5.2. Para el caso 6(d).4.2.2.

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

Donde:

a y A como en 6(d).5.1.

M = Peso, en g, de la muestra, presente en la alícuota tomada en el punto 6(d).4.2.2.3.

6(d).5.3. Para el caso 6(d).4.3.3 ó 6(d).4.3.4

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

a y A como en 6(d).5.1.

M = Peso, en g, de la muestra presente en la alícuota tomada en los puntos 6(d).4.3.3 ó 6(d).4.3.4.

6(d).5.4. Para el caso 6(d).4.4.

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

Donde:

a y A como en 6(d).5.1.

M = como en 6(d).4.4.

6(d).5.5. Para el caso 6(d).4.6.1.

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

Donde:

a y A como en 6(d).5.1.

M = Peso, en g, de la muestra, presente en la alícuota tomada en el punto 6(d).4.6.1.

6(d).5.6. Para el caso 6(d).4.6.2.

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

Donde:

a = Volumen, en ml, de la disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N utilizados en la prueba en blanco, realizada poniendo en el erlenmeyer de 300 ml del aparato (6(d).2.1.), 50 ml de la disolución valorada de ácido sulfúrico (6(d).3.18.).

A = Volumen, en ml, de la disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N utilizados en el análisis.

M = Peso, en g, de la muestra presente en la alícuota tomada para el análisis (6(d).4.6.2).

6(d).5.7. Para el caso 6(d).4.7.1.

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

Donde:

a, A y M como en 6(d).5.6.

6(d).5.8. Para el caso 6(d).4.7.2.

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

Donde:

m = Peso, en g, del precipitado

M = Peso, en g, de la muestra, presente en la alícuota tomada para la determinación.

Efectuar las correcciones de la prueba en blanco. En general se puede asimilar el biuret al nitrógeno uréico sin gran error, al ser muy bajo su contenido en los abonos compuestos.

6(d).6. OBSERVACIONES

6(d).6.1. Comprobación de los cálculos.

6(d)6.1.1. En ciertos casos, puede existir una diferencia entre el nitrógeno total obtenido por pesada directa de la muestra (6(d).4.2) y el nitrógeno total soluble (6(d)4.3.3 y 6(d)4.3.4). Esta diferencia no debe ser nunca superior al 0,5%. En caso contrario, el abono contiene formas de nitrógeno insoluble no incluídas en la lista de la directiva 76/116/CEE.

6(d).6.2. Antes de cada análisis hay que comprobar el buen funcionamiento de los aparatos y la correcta ejecución de las técnicas con una disolución patrón que contenga las diferentes formas de nitrógeno en las proporciones aproximadas a las de la muestra. Esta disolución patrón se prepara a partir de disoluciones valoradas de sulfocianuro de potasio (6(d).3.4.), de nitrato de potasio (6(d).3.5.), de sulfato de amonio (6(d).3.6.) y de urea (6(d).3.7).

6(d).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.6.1.

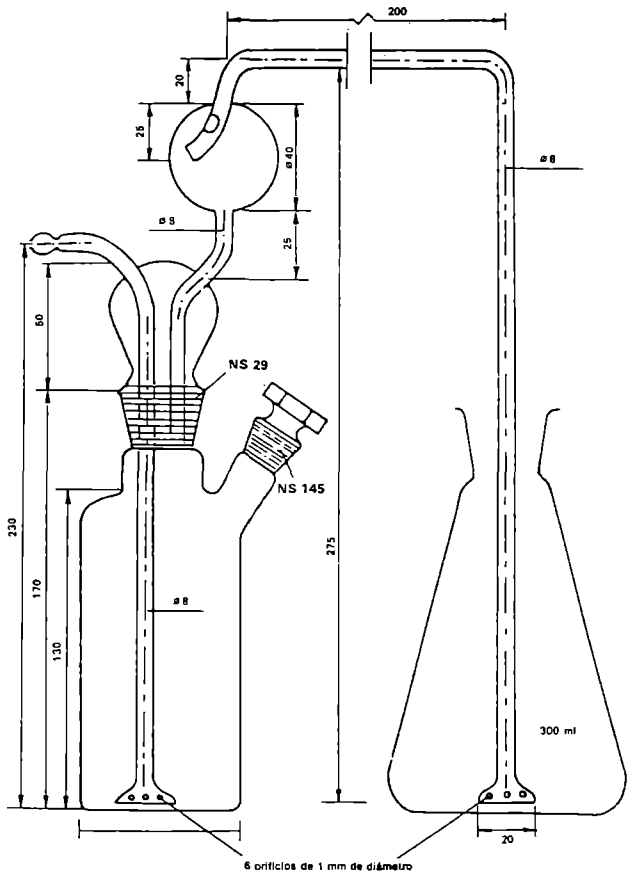


Figura 1

Aparato para la determinación del nitrógeno amoniacal

6(d).2.2.

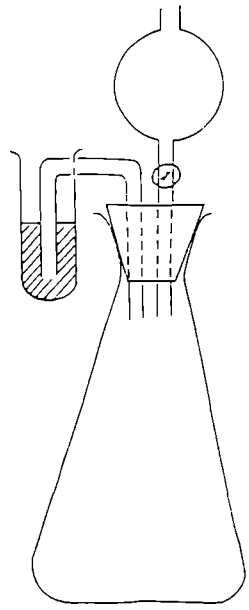


Figura 2

Aparato para la valoración del nitrógeno uréico

6(d).2.3.

6(e). DIFERENTES FORMAS DE NITROGENO PRESENTES SIMULTANEAMENTE EN LOS ABONOS QUE SOLO LO CONTIENEN EN FORMA NITRICA, AMONIACAL Y UREICA

6(e).1. PRINCIPIO

Este documento tiene por objeto fijar un método simplificado para la determinación de las diferentes formas de nitrógeno en los abonos que sólo lo contienen en forma nítrica, amoniacal y uréica.

Este método es aplicable a todos los abonos previstos en la Directiva 76/116/CEE que contienen nitrógeno exclusivamente en forma nítrica, amoniacal y uréica.

A partir de una misma disolución de la muestra se determina sobre distintas alícuotas.

6(e).1.1. El nitrógeno total por kjeldahlización directa en la disolución en ausencia de nitratos.

6(e).1.2. El nitrógeno total en presencia de nitratos, por kjeldahlización de la alícuota previamente reducida por el método Ulsch.

En ambos casos el amoniaco se determina como se indica en el método 7.

6(e).1.3. El nitrógeno total soluble, salvo el nitrógeno nítrico, por kleldahlización, después de haber eliminado el nitrógeno nítrico mediante sulfato ferroso en medio ácido. El amoniaco se determina como se indica en el método 7.

6(e).1.4. El nitrógeno nítrico se determina por diferencia entre los puntos 6(e).1.2 y 6(e).1.3 y/o entre el nitrógeno total soluble 6(e).1.2 y la suma del nitrógeno amoniacal y el uréico 6(e).1.5 + {6(e).1.6 ó 6(e).1.7 ó 6(e).1.8}

6(e).1.5. El nitrógeno amoniacal se determina por desplazamiento en frío, en medio eventualmente alcalino: el amoniaco se recoge en un volumen conocido de una disolución valorada de ácido sulfúrico y se determina según el método 7.

6(e).1.6. El nitrógeno uréico se transforma en amoniaco, utilizando ureasa, y se valora con una disolución valorada de ácido clorhídrico.

6(e).1.7. El nitrógeno ureíco también se puede determinar por gravimetría con xanthidrol; el biuret que precipite al mismo tiempo puede asimilarse al nitrógeno uréico sin gran error, pues su contenido en los abonos complejos suele ser muy bajo.

6(e).1.8. Además el nitrógeno uréico se puede determinar por diferencia según el cuadro siguiente:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N uréico
1	ausente	presente	6(e).1.1) - (6(e).1.5)
2	presente	presente	6(e).1.3) - (6(e).1.5)

6(e).2. **MATERIAL Y APARATOS**

6(e).2.1. Destilador como en 7.2.

6(e).2.2. Aparato para la determinación del nitrógeno amoniacal según la técnica analítica (6(d).2.2) (ver figura 1).

6(e).2.3. Aparato para la determinación del nitrógeno uréico por el método de la ureasa. (6(d).2.3) (figura 2).

6(e).2.4. Agitador mecánico rotativo de 35 a 40 revoluciones por minuto.

6(e).2.5. pH-metro.

6(e).2.6. Pipetas de precisión de 2, 5, 10, 20, 25, 50 y 100 ml.

6(e).2.7. Matraces kjeldahl de cuello largo, de 300 y 500 ml.

6(e).2.8. Matraces aforados de 100, 250, 500 y 1000 ml.

6(e).2.9. Crisoles de vidrio con placa filtrante: diámetro de los poros 5 a 15 µm.

6(e).2.10. Morteros.

6(e).3. **REACTIVOS**

6(e).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

6(e).3.2. Sulfato de potasio (p.a.).

6(e).3.3. Hierro para análisis, reducido con hidrógeno (la cantidad indicada de hierro debe reducir al menos 50 mg de nitrógeno nítrico).

6(e).3.4. Nitrato de potasio (p.a.).

6(e).3.5. Sulfato de amonio (p.a.).

6(e).3.6. Urea (p.a.).

6(e).3.7. Disolución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N.

6(e).3.8. Disolución concentrada de hidróxido de sodio:
Disolución acuosa con un 30% (P/V) de NaOH, exenta de amoníaco.

6(e).3.9. Disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio, exenta de carbonatos 0,2 N.

6(e).3.10 Acido sulfúrico (d_{20} = 1,84).

6(e).3.11. Acido clorhídrico diluído 1:1 en volumen.

6(e).3.12. Acido acético 96-100%

6(e).3.13. Acido sulfúrico.
Disolución acuosa con un 30% de H_2SO_4 (P/V), exenta de amoníaco.

6(e).3.14. Sulfato de hierro (II) cristalizado ($Fe\ SO_4\ 7H_2O$)

6(e).3.15. Disolución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N

6(e).3.16. Alcohol octílico.

6(e).3.17. Disolución saturada de carbonato de potasio.

6(e).3.18. Dosolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N.

6(e).3.19. Disolución saturada de hidróxido de bario.

6(e).3.20. Disolución de carbonato de sodio al 10% (P/V).

6(e).3.21. Acido clorhídrico 2 N.

6(e).3.22 Disolución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N.

6(e).3.23. Disolución de ureasa.
Poner en suspensión 0,5 mg de ureasa activa en 100 ml de agua destilada. Con ácido clorhídrico 0,1 N (6(e).3.22) ajustar el pH a 5,4 con el pH-metro (6(e).2.5.).

6(e).3.24. Xanthidrol.
Disolución al 5% en etanol o metanol (6(e).2.30.). No utilizar productos que den una alta proporción de insoluble). La solución se conserva tres meses en frasco cerrado y protegido de la luz.

6(e).3.25. Catalizador.
Oxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por determinación o una cantidad equivalente de sulfato de cobre pentahidratado, de 0,95 a 1,25 g por determinación.

6(e).3.26. Piedra pómez granulada, lavada al ácido clorhídrico y calcinada.

6(e).3.27. Indicador mixto.
Disolución A: Disolver 1 g de rojo de metilo en 37 ml de la disolución de hidróxido de sodio 0,1 N y completar a 1 l con agua.
Disolución B: Disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar a 1 l.
Mezclar un volumen de la disolución A y dos volúmenes de la disolución B. Este indicador es violeta en medio ácido, gris en medio neutro, y verde en medio alcalino. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta disolución de indicador.

6(e).3.28. Disolución de indicador de rojo de metilo.
Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95°, completar a 100 ml con agua y filtrar en caso necesario. Se puede utilizar este indicador (4 ó 5 gotas) en lugar del anterior.

6(e).3.29. Papeles indicadores.
Tornasol, azul de bromotimol (o cualquier otro papel sensible a pH entre 6 y 8).

6(e).3.30. Etanol o metanol de 95°.

6(e).4. **PROCEDIMIENTO**

6(e).4.1. Preparación de la muestra.
Según método nº 2.

6(e).4.2. Preparación de la disolución para el análisis.
Pesar, con aproximación de 1 mg, 10 g de la muestra e introducirlos en un matraz aforado de 500 ml. Anadir al matraz 50 ml de agua y 20 ml de ácido clohrídrico diluido (6(e).3.11). Agitar y dejar en reposo hasta que cese un posible desprendimiento de dióxido de carbono. Añadir a continuación: 400 ml de agua y agitar durante media hora en el agitador (6(e).2.4.). Completar el volumen con agua, homogeneizar y filtrar sobre filtro seco en un recipiente seco.

6(e).4.3. Nitrógeno total.

6(e).4.3.1. Muestras sin nitratos.
Introducir en un matraz Kjeldahl de 300 ml, una alícuota del filtrado (6(e).4.2.) con un contenido máximo de 100 mg de nitrógeno. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (6(e).3.10.), 0,4 g de óxido de cobre ó 1,25 g de sulfato de cobre (6(e).3.25) y unos granos de piedra pómez para regular la ebullición. Calentar moderadamente para iniciar el ataque, después calentar fuertemente hasta que el líquido se ponga incoloro o ligeramente verdoso y empiecen a desprenderse humos blancos. Después de enfriar, trasvasar cuantitativamente la solución al matraz del destilador, diluir hasta 500 ml con agua y añadir algunos granos de piedra pómez (6(e).3.26). Conectar el matraz al destilador (7.2) y continuar la determinación como se indica en el punto 6(d).4.2.1.2.

6(e).4.3.2. Muestras con nitratos.
Tomar con una pipeta de precisión una alícuota del filtrado (6(e).4.2.) que no contenga más de 40 mg de nitrógeno nítrico, e introducirla en un erlenmeyer de 500 ml. En esta fase del análisis carece de importancia la cantidad total de nitrógeno. Añadir 10 ml de ácido sulfúrico del 30% (6(e).3.13), 5 g de hierro reducido (6(e).3.3.) y tapar inmediatamente el erlenmeyer con un vidrio de reloj. Calentar ligeramente hasta que la reacción sea viva pero no tumultuosa. En este momento, detener el calentamiento y dejar en reposo al menos tres horas a la temperatura ambiente. Trasvasar cuantitativamente el líquido a un matraz aforado de 250 ml despreciando el hierro no disuelto. Enrasar con agua. Homogeneizar con cuidado. Con una pipeta de precisión tomar una alícuota que contenga como máximo 100

mg de nitrógeno e introducirla en un matraz Kjeldahl de 300 ml. Añadir 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (6(e).3.10.), 0,4 g de óxido de cobre ó 1,25 g de sulfato de cobre (6(e).3.25) y unos granos de piedra pómez para regular la ebullición. Calentar moderadamente para iniciar el ataque, después calentar fuertemente hasta que el líquido se ponga incoloro o ligeramente verdoso y empiece el desprendimiento de humos blancos. Dejar enfriar, trasvasar cuantitativamente la disolución al matraz de destilar, diluir a unos 500 ml con agua y añadir una granos de piedra pómez (6(e).3.26). Conectar el matraz al destilador (7.2) y continuar la determinación como se indica en el punto (6(d). 4.2.1.2.). Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(e).4.4. Nitrógeno total excluído el nitrógeno nítrico.

Tomar, con una pipeta de precisión, una alícuota del filtrado (6(e).4.2) que no contenga más de 50 mg del nitrógeno a determinar e introducirla en un matraz kjeldahl de 300 ml. Diluir a 100 ml con agua, añadir 5 g de sulfato de hierro (II) (6(e).3.14), 20 ml de ácido sulfurico concentrado (6(e).3.10) y unos granos de piedra pómez para regular la ebullición. Calentar al principio con moderación, aumentando más tarde el calentamiento hasta la aparición de humos blancos. Proseguir el ataque durante quince minutos. Detener el calentamiento, introducir en el matraz 0,4 g de óxido de cobre ó 1,25 g de sulfato de cobre (6(e).3.25). Volver a calentar lo suficiente para que se desprendan otra vez humos blancos y mantener así otros diez o quince minutos. Dejar enfriar, trasvasar cuantitativamente el contenido del kjeldahl al matraz de destilar del aparato (7.2). Diluir con agua a unos 500 ml y añadir unos granos de piedra pómez (6(e).3.26). Conectar el matraz al destilador (7.2) y continuar la determinación como en el punto 6(d).4.2.1.2). Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(e).4.5. Nitrógeno nítrico.

Se obtiene por diferencia entre los resultados:

6(e).4.3.2 - (6(e).4.6 + 6(e).4.7.1)

ó

6(e).4.3.2 - (6(e).4.6 + 6(e).4.7.2)

ó

6(e).4.3.2 - (6(e).4.6 + 6(e).4.7.3).

6(e).4.6. Nitrógeno amoniacal.

Con una pipeta de precisión tomar una alícuota del filtrado (6(e).4.2) que no contenga más de 20 mg de nitrógeno amoniacal e introducirla en el matraz seco del destilador (7.2). Conectar con el aparato.Tomar con pipeta 50 ml de una disolución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N (6(e).3.15) e introducirlos en un erlenmeyer de 300 ml, añadir la cantidad necesaria de indicador (6(e).3.27 ó 6(e).3.28) y la cantidad suficiente de agua destilada para que el nivel del líquido quede unos 5 cm por encima de la abertura de la alargadera. Introducir agua por el embudo lateral del recipiente del destilador hasta tener un volumen de unos 50 ml. Agitar, añadir unas gotas de alcohol octílico (6(e).3.16) para evitar la formación de espuma que pueda dificultar la entrada de la corriente de gas. Alcalinizar con 50 ml de la disolución saturada de carbonato de potasio (6(e).3.17) y empezar inmediatamente a expulsar de la suspensión fría el amoníaco así liberado. La intensa corriente de aire necesaria (caudal aproximado de 3 l por minuto) se purifica previamente haciéndola pasar por frascos de lavado que contienen ácido sulfúrico diluído e hidróxido de sodio diluído. En lugar de utilizar aire a presión, también se puede operar al vacío (trompa de agua) con la condición de que las conexiones del aparato sean herméticas. La eliminación del amoníaco suele completarse a las tres horas. Sin embargo es mejor comprobarlo cambiando el erlenmeyer. Una vez terminada la operación, retirar el erlenmeyer del aparato, lavar el extremo de la alargadera y las paredes del erlenmeyer con un poco de agua destilada y valorar el exceso de ácido con una solución valorada de hidróxido de sodio 0,1 N (6(e).3.18). Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final.

6(e).4.7. Nitrógeno uréico.

6(e).4.7.1. Método de la ureasa.

Tomar con pipeta una alícuota del filtrado (6(e).4.2) que no contenga más de 250 mg de nitrógeno uréico. Añadir la cantidad necesaria de una solución saturada de hidróxido de bario (6(e).3.19) para precipitar los fosfatos, comprobando con una nueva adición que ya no se produce más precipitado. Eliminar, a continuación, el exceso de iones de bario (y de los de calcio que eventualmente se hayan disuelto) con la disolución al 10% de carbonato de sodio (6(e).3.20). Dejar sedimentar y comprobar si la precipitación ha sido total. Enrasar, homogeneizar y filtrar con un filtro plegado. Con una pipeta de precisión introducir 50 ml del filtrado en el erlenmeyer de 300 ml del aparato (6(d).2.3). Acidificar con ácido clorhídrico 2 N (6(e).3.21) hasta ph 3, medido con el pH-metro. A continuación llevar a pH 5,4 con hidróxido de sodio 0,1 N (6(e).3.18). Para evitar pérdidas de amoníaco al hidrolizarse la ureasa, obturar el erlenmeyer con un tapón provisto de un embudo de llave y de un pequeño recipiente protector que contenga exactamente 2 ml de una solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (6(e).3.22). Por el embudo de llave introducir 20 ml de la solución de ureasa (6(e).3.23) y dejar en reposo durante una hora a 20-25 °C. Poner en el embudo de llave, con una pipeta, 25 ml de la solución valorada de ácido clorhídrico 0,1 N (6(e).3.22), y dejarlos caer sobre la solución y lavar con un poco de agua. Transferir cuantitativamente 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 (6(e).3.18) hasta pH 5,4 medido con pH-metro. Efectuar una prueba en blanco y tenerla en cuenta en el resultado final (ver 6(e).6.1 y 6(e).6.2).

6(e)4.7.2. Método gravimétrico del xanthidrol.

Tomar con una pipeta una alícuota del filtrado (6(e).4.2) que no contenga más de 20 mg de urea e introducirla en un vaso de precipitado de 100 ml. Añadir 40 ml de ácido acético (6(e).3.12). Agitar con varilla de vidrio durante un minuto. Dejar sedimentar un posible precipitado durante cinco minutos. Filtrar, lavar con unas gotas de ácido acético (6(e).3.12), añadir al filtrado 10 ml de xanthidrol (6(e).3.24) gota a gota y agitando con varilla de vidrio. Dejar en reposo hasta que aparezca el precipitado. Agitar de nuevo durante uno o dos minutos. Dejar en reposo hora y media. Filtrar en un crisol de vidrio con placa filtrante (6(e).2.9), previamente desecado y tarado, con un ligero vacío; lavar tres veces con 5 ml de etanol (6(e).3.30) sin tratar de eliminar totalmente el ácido acético. Meter en la estufa y mantener durante una hora a 130 °C (sin sobrepasar los 145 °C). Dejar enfriar en un desecador y pesar.

6(e)4.7.3. Método por diferencia.

El nitrógeno ureico tambien se puede calcular según el siguiente cuadro:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N uréico
1	ausente	presente	(6(e)4.3.1) - (6(e).4.6)
2	presente	presente	(6(e)4.4.) - (6(e).4.6)

6(e).5. CALCULOS

6(e).5.1. Para el caso 6(e).4.3.

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

Donde:

a = Volumen, en ml, de la solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N (6(e).3.9) gastados en la prueba en blanco, realizada exactamente en las mismas condiciones que el análisis.

A = Volumen, en ml, de la solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,2 N gastados en el análisis.

M = Peso de la muestra, expresado en gramos, presente en la alícuota tomada en los puntos (6(e).4.3.1) y (6(e).4.3.2.).

6(e).5.2. Para el caso 6(e).4.4.

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

Donde:

a y A como en 6(e).5.1

M = Peso de la muestra en gramos, presente en la alícuota tomada en el punto (6(3).4.4).

6(e).5.3. Para el caso 6(e).4.6.

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

Donde:

a = Volumen, en ml, de la disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N gastados en la prueba en blanco realizada exactamente en las mismas condiciones que el análisis.

A = Volumen, en ml, de la disolución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N gastados en el análisis.

M = Peso de la muestra en gramos, presente en la alícuota tomada para el análisis en 6(e).4.6.

6(e).5.4. Para el caso 6(e)

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

Siendo:

a y A como en 6(e).5.3

M = Peso, en g, de muestra presente en la alícuota (6(e).4.7.1.

6(e).5.5. Para el caso 6(e).4.7.2.

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

Donde:

m = Peso, en gramos, del precipitado.

M = Peso, en gramos, de la muestra presente en la alícuota tomada para la determinación (6(e).4.7.2.).

Efectuar las correcciones para la prueba en blanco. En general se puede asimilar el biuret al nitrógeno ureíco por encontrarse en muy baja proporción en los abonos compuestos.

6(e).6. OBSERVACIONES

6(e).6.1. En el punto 6(e).4.7.1, después de la precipitación con las soluciones de hidróxido de sodio, hay que enrasar, filtrar y neutralizar lo más rápidamente posible.

6(e).6.2. En el mismo punto, se puede valorar empleando el indicador 6(e).3.28) pero resulta difícil apreciar el punto de viraje.

6(e).6.3. Antes de cada análisis, comprobar el buen funcionamiento de los aparatos y la correcta ejecución de las técnicas con una disolución patrón que contenga las diferentes formas de nitrógeno en proporciones semejantes a las de la muestra. Esta disolución patrón se prepara a partir de disoluciones valoradas de nitrato de potasio (6(e).3.4.), de sulfato de amonio (6(e).3.5) y de urea (6(e).3.6).

6(e).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.6.2..

7. NITROGENO AMONIACAL

7.1. PRINCIPIO

Desplazamiento del amoníaco por medio de un exceso de hidróxido de sodio, destilación del amoníaco y recogida 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.

Este método es aplicable a todos los abonos nitrogenados, incluídos los abonos compuestos, en los que el nitrógeno se encuentre exclusivamente en forma de sales de amonio y de nitratos. No es aplicable a abonos que contengan urea, cianamida y otros compuestos orgánicos nitrogenados.

7.2. MATERIAL Y APARATOS

7.2.1. Destilador consistente en un matraz de fondo redondo de capacidad apropiada unido a un refrigerante por medio de una columna fraccionadora provista de una bola de seguridad eficaz.

Los diferentes tipos de aparatos tienen las siguientes características:

7.2.1.1. Destilador figura 1.

Matraz de 1.000 ml de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.

Tubo de destilación con bola de seguridad unido al refrigerante por medio de una junta esférica "18" (dicha junta esférica podrá sustituirse por un tubo apropiado de goma).

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).

Refrigerante de bolas (seis) con junta esférica "18" a la entrada y conectado a la salida a una alargadera de vidrio 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).

Recipiente de 500 ml para recoger el destilado.

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

7.2.1.2. Destilador figura 2.

Matraz de 1000 ml de fondo redondo y cuello corto con una junta esférica "35".

Tubo de destilación con bola 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.

Refrigerante de bolas (seis) con junta esférica "18" a la entrada y conectada a la salida a una alargadera de vidrio por medio de un tubito de goma.

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.

7.2.1.3. Destilador figura 3.

Matraz de 1000 ml (750 ml) de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.

Tubo de destilación con bola de seguridad y junta esférica "18" a la salida.

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).

Refrigerante de bolas (seis) concectado a la salida a una alargadera de vidrio por medio de un tubo de goma.

Recipiente de 500 ml para recoger el destilado.

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

7.2.1.4. Destilador figura 4.

Matraz de 1000 ml de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.

Tubo de destilación con bola de seguridad y junta esférica "18" a la salida, y concectado 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).

Refrigerante de bolas (seis) con junta esférica "18" a la entrada y conectado a la salida a una alargadera de vidrio 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).

Recipiente de 500 ml para recoger el destilado. El equipo estará hecho de un vidrio que no ceda sustancias alcalinas al destilado en las condiciones de uso.

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

7.2.3. Matraz aforado de 500 ml.

7.2.4. Agitador rotatorio regulado a 35 a 40 revoluciones por minuto.

7.3. **REACTIVOS**

7.3.1. Agua destilada o desmineralizada exenta de dióxido de carbono y cualquier compuesto nitrogenado.

7.3.2. Acido clorhídrico diluido. Un volumen de HCl (d = 1,18) más un volumen de agua.

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

7.3.4. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,1 N (Para la variante a).

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

7.3.6. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,2 N (Para la variante b).

7.3.7. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,5 N.

7.3.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,5 N (Para la variante c).

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

7.3.10. 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 es violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina.

Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

7.3.11. 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 fuese necesario. Se puede utilizar este indicador (4 o 5 gotas) en lugar del anterior.

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

7.3.13. Sulfato de amonio p.a.

7.4. **PROCEDIMIENTO**

7.4.1. Preparación de la muestra.

Según método nº 2.

7.4.2. 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 aproximación de 1 mg (según las indicaciones del cuadro 1) una cantidad de 5, 7 ó 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 procede 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 (7.3.2.). 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 (7.2.4) durante una media hora. Enrasar con agua, mezclar y filtrar con un filtro seco en un recipiente seco.

CUADRO 1

Cuadro de las tomas de análisis, de las disoluciones y de los cálculos que deben efectuarse con cada una de las variantes 1, b y c de los métodos.

Variante a

Cantidad máxima de nitrógeno amoniacal que se destina: 50 mg
Cantidad de ácido sulfúrico 0,1 N que se coloca en el recipiente donde se recoge 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.	Cálculos N% = (50-A)xF
0 - 5	10	500	50	(50-A) x 0,14
5 - 10	10	500	25	(50-A) x 0,28
10 - 15	7	500	25	(50-A) x 0,40
15 - 20	5	500	25	(50-A) x 0,56
20 - 40	7	500	10	(50-A) x 1,00

Variante b

Cantidad máxima de nitrógeno amoniacal que se destila: 100 mg
Cantidad de ácido sulfúrico 0,2 N que se coloca en el recipiente donde se recoge el destilado: 50 ml
Valoración por retroceso con NaOH o KOH 0,2 N.

Contenido declarado del abono N%	Toma de análisis g.	Disolución ml.	Extracción para la destilación ml.	Cálculos N% = (50-A)xF
0 - 5	10	500	100	(50-A) x 0,14
5 - 10	10	500	50	(50-A) x 0,28
10 - 15	7	500	50	(50-A) x 0,40
15 - 20	5	500	50	(50-A) x 0,56
20 - 40	7	500	20	(50-A) x 1,00

Variante c

Cantidad máxima de nitrógeno amoniacal que se destila: 200 mg
Cantidad de ácido sulfúrico 0,5 N que se coloca en el recipiente donde se recoge 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.	Cálculos N% = (50-A)xF
0 - 5	10	500	200	(35-A)x0,175
5 - 10	10	500	100	(35-A)x0,350
10 - 15	7	500	100	(35-A)x0,500
15 - 20	5	500	100	(35-A)x0,700
20 - 40	5	500	50	(35-A)x1,400

7.4.3. Análisis de la solución

Según la variante escogida, colocar en el recipiente donde se recoge 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 (7.3.10 ó 7.3.11), y si fuese necesario, agua para conseguir un volumen mínimo de 50 ml. El extremo de la alargadera conectada a la salida del refrigerante debe 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 (7.6.1). Introducirla en el matraz de destilar. Añadir agua para conseguir un volumen total de aproximadamente 350 ml y algunos fragmentos de piedra pómez (7.3.12) para que la ebullición sea regular.

Montar el destilador. Tomando las precauciones necesarias para impedir cualquier pérdida de amoniaco, añadir al contenido del matraz de destilar 10 ml de solución concentrada de hidróxido de sodio (7.3.9) o 20 ml de esta misma solución en el caso de que se hubiesen utilizado 20 ml de ácido clorhídrico (7.3.2) para la disolución de la muestra. 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 debe ser de unos 250 ml (7.6.2). Cuando ya no se tema ninguna pérdida de amoniaco, bajar el recipiente en el que se recoja el destilado de forma que el extremo de la alargadera del refrigerante 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 refrigerante 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.

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

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

7.4.5. Prueba de control.

Antes de efectuar los análisis, es 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 (7.3.13) que contenga la cantidad máxima de nitrógeno prescrita para la variante escogida.

7.5. CALCULOS

Se efectuan según la variante elegida que figura en el cuadro nº 1.

Siendo:

50 ml ó 35 ml el volumen de solución valorada de ácido sulfúrico que se ponen en el recipiente donde se recoge el destilado.

A = Volumen, en ml, de solución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio utilizados para la valoración por retroceso.

F = Factor que engloba el peso, la dilución, la parte alícuota extraída y el equivalente volumétrico.

Los resultados se expresan en porcentaje de nitrógeno amoniacal en el abono tal como éste se recibió para el análisis.

7.6. OBSERVACIONES

7.6.1. La cantidad de nitrógeno amoniacal contenida en la parte alicuota 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

7.6.2. El refrigerante debe regularse de tal forma que garantice un flujo constante de agua de condensación. Debe procurarse que la destilación se efectúe entre treinta y cuarenta minutos.

7.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 2.1.

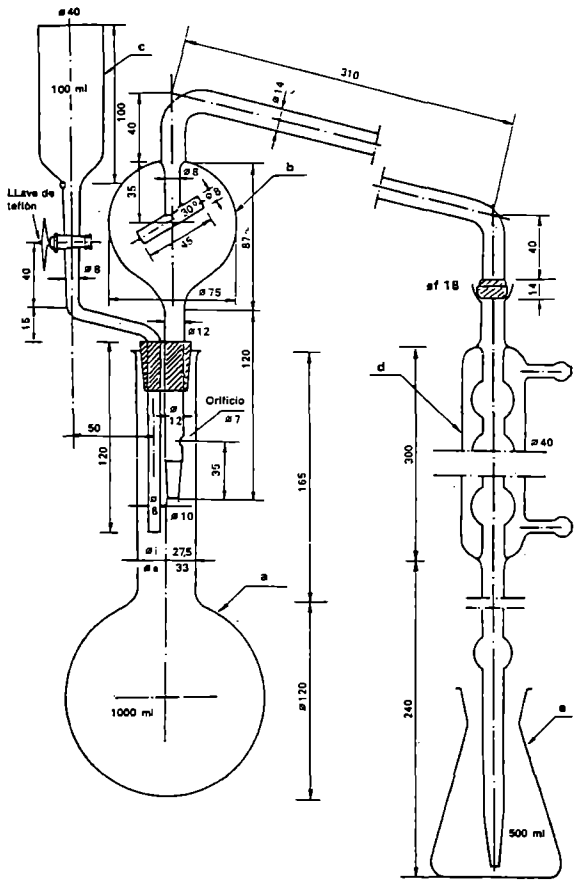


Figura 1

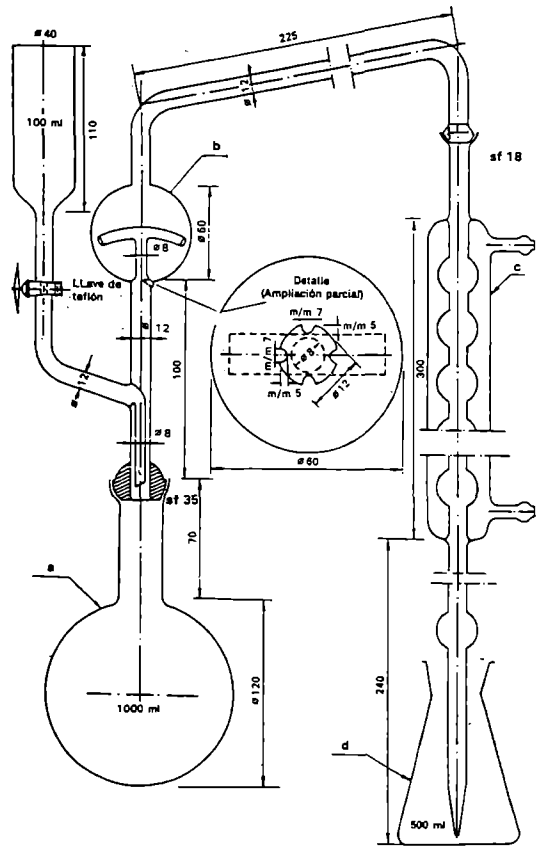


Figura 2

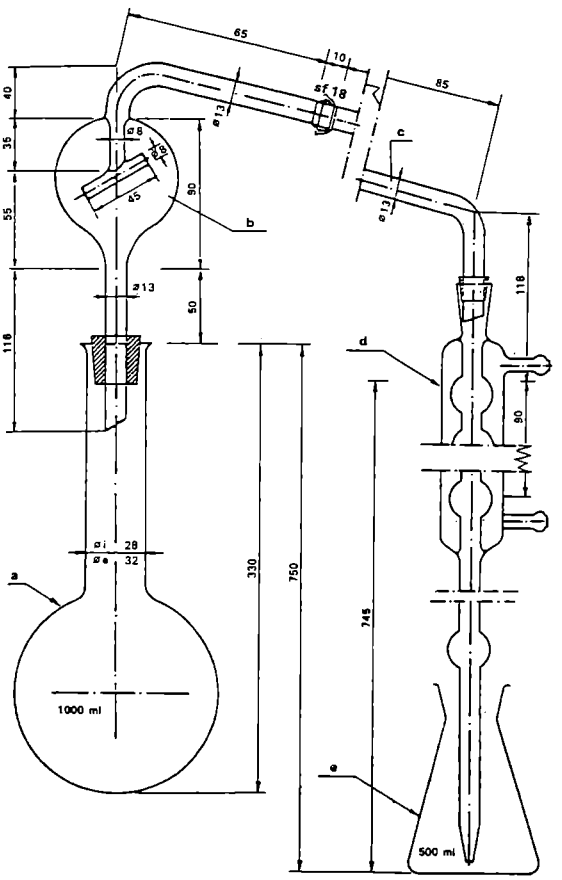


Figura 3

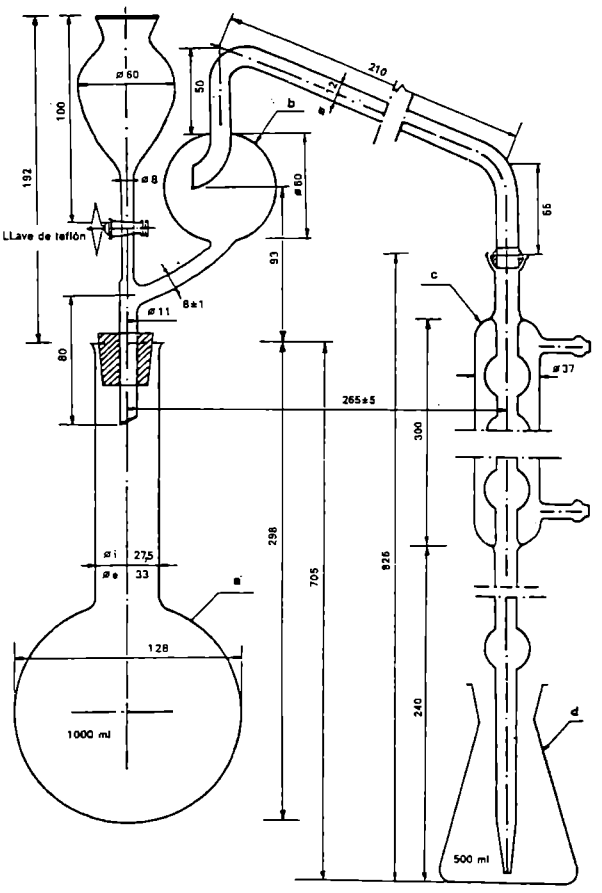


Figura 4

8(a). NITROGENO NITRICO Y AMONIACAL (METODO ULSCH)

8(a).1. PRINCIPIO

Reducción de los nitratos y de los nitritos a amoníaco con hierro metálico en un medio ácido. Destilación del amoníaco y recogida 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.

El presente método se aplica a todos los abonos nitrogenados, incluídos los abonos compuestos en los que el nitrógeno se encuentra exclusivamente en forma nítrica o en forma amoniacal y nítrica.

8(a).2. MATERIAL Y APARATOS

Como en 7.2.

8(a).3. REACTIVOS

8(a).3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y de cualquier compuesto nitrogenado.

8(a).3.2. Acido clorhídrico diluido: volumen de HCl (d = 1,18), más un volumen de agua.

8(a).3.3. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N.

8(a).3.4. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio 0,1 N, exenta de carbonatos.

8(a).3.5. Solución de ácido sulfúrico que contenga alrededor del 30% de H_2SO_4 (P/V), exenta de amoníaco.

8(a).3.6. Hierro reducido con hidrógeno (la cantidad prescrita de hierro debe poder reducir por lo menos 0,05 g de nitrógeno nítrico).

8(a).3.7. Solución de hidróxido de sodio que contenga aproximadamente el 30% de NaOH (d = 1,33), exenta de amoníaco.

8(a).3.8. Indicador mixto.

Solución A: Disolver 1 g de rojo 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 con agua.

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

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

8(a).3.9. 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 puede utilizar este indicador (4 ó 5 gotas) en lugar del anterior.

8(a).3.10. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

8(a).3.11. Nitrato de sodio p.a.

8(a).4. PROCEDIMIENTO

8(a).4.1. Preparación de la muestra.

Según método 2.

8(a).4.2. Preparación de la solución para el análisis.

Como en (7.4.2).

8(a).4.3. Análisis de la solución:

Poner en el recipiente donde se recoge el destilado 50 ml exactos de ácido sulfúrico valorado indicada en la variante a del cuadro del método 7, y añadir después la cantidad apropiada de la solución indicadora elegida (8(a).3.8 ó 8(a).3.9.). El extremo de la alargadera conectado a la salida del refrigerante debe encontrarse por debajo de la superficie del ácido valorado contenido en el recipiente donde se recoge el destilado. Por medio de una pipeta de precisión extraer, según las indicaciones de la variante a del cuadro del método 7, una parte alícuota de la solución nítrica y ponerla en el matraz de destilar. Añadir 350 ml de agua, 20 ml de solución de ácido sulfúrico al 30% (8(a).3.5.), agitar y añadir 5 g de hierro reducido (8(a).3.6). 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 vidrio con vástago

largo. Calentar al baño maría durante una hora y lavar a continuación con varios ml de agua el vástago del embudo.

Tomando precauciones para impedir cualquier pérdida de amoníaco, añadir al contenido del matraz de destilar 50 ml de solución concentrada de hidróxido de sodio (8(a).3.7.), ó 60 ml de la misma solución en el caso de que para disolver la muestra se hubiesen utilizado 20 ml de ácido clorhídrico (8(a).3.2). Montar el destilador. Destilar a continuación al amoníaco según las indicaciones del método 7.

8(a).4.4. Prueba en blanco.

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

8(a).4.5. Prueba de control.

Antes de efectuar los análisis, es 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 recien preparada (8(a).3.11) que contenga de 0,045 a 0,050 g de nitrógeno.

8(a).5. CALCULOS

Como se efectuan en (7.5.).

Los resultados se expresan en porcentaje de nitrógeno nítrico o de nitrógeno amoniacal y nítrico reunidos, contenido en el abono tal como se recibió para el análisis.

8(a).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.2.1.

8(b). NITROGENO NITRICO Y AMONIACAL (METODO ARND)

8(b).1. PRINCIPIO

Reducción de los nitratos y los nítritos a 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 ($MgCl_2$).

Destilación del amoníaco y recogida 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.

Este método tiene el mismo ámbito de aplicación que el método 8(a).

8(b).2. MATERIAL Y APARATOS

Como en 7.2.

8(b).3. REACTIVOS

8(b).3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y cualquier compuesto nitrogenado.

8(b).3.2. Acido clorhídrico diluido: Un volumen de HCL (d = 1,18) más un volumen de agua.

8(b).3.3. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N (para la variante a).

8(b).3.4. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,1 N (para la variante a).

8(b).3.5. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (para la variante b).

8(b).3.6. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,2 N (para la variante b).

8(b).3.7. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,5 N (para la variante c).

8(b).3.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,5 N (para la variante c).

8(b).3.9. Solución de hidróxido de sodio, aproximadamente 2 N.

8(b).3.10. Aleación de Arnd para análisis, granulometría inferior a 1,0 mm.

8(b).3.11. Solución de cloruro de magnesio al 20%.

Disolver 200 g de cloruro de magnesio ($MgCl_2E$ $6H_2EO$) 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 ($MgSO_4.7H_2O$).

Una vez disueltos, añadir 2 g de óxido de magnesio y algunos fragmentos de piedra pómez y concentrar la suspensión a 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.

8(b).3.12. 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 es violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina; utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

8(b).3.13. 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 puede utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.

8(b).3.14. 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 puede 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 debe neutralizarse.

8(b).3.15. Piedra pómez en fragmentos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

8(b).3.16. Nitrato de sodio p.a.

8(b).4. PROCEDIMIENTO

8(b).4.1. Preparación de la solución.

Según método nº 2.

8(b).4.2. Preparación de la solución para el análisis.

Como en 7.4.2.

8(b).4.3. Análisis de la solución.

La cantidad de nitrógeno en la parte alícuota extraída para el análisis, no debe sobrepasar la cantidad máxima que se deriva del cuadro 1 (7.4.2). Según la variante elegida, poner en el recipiente donde se recoge el destilado la cantidad exactamente medida de solución valorada de ácido sulfúrico indicada en el cuadro del método 7. Añadir la cantidad apropiada de la solución indicadora elegida 8(b).3.11 ó 8(b).3.12 y, si fuese 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 refrigerante debe encontrarse por debajo de la superficie de la solución.

Extraer con una pipeta de precisión, según las instrucciones del cuadro 1 (7.4.2), una alícuota de solución nítida.

Introducirla en el matraz de destilar.

Añadir agua para obtener un volumen total de aproximadamente 350 ml (8(b).3.1) y a continuación 10 g de la mezcla de Arnd (8(b).3.10), 50 ml de la solución de cloruro de magnesio 8(b).3.11 y algunos fragmentos de piedra pómez (8(b).3.14). 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 debe haber tomado una consistencia de jarabe. Cuando haya terminado la destilación, valorar la cantidad de ácido en exceso en el recipiente donde se recoge el destilado según las indicaciones del método 7.

8(b).4.4. Prueba en blanco.

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

8(b).4.5. Prueba de control.

Antes de efectuar el análisis, es 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 recien preparada (8(b).3.15) que contenga de 0,050 a 0,150 g de nitrógeno nítrico según variante elegida.

8(b).5. CALCULOS

Como en 8(a).5.

8(b).6. OBSERVACIONES

8(b).6.1. Cuando la solución del abono es ácida (adición de 20 ml de HCl (8(b).3.2) para disolver la muestra), con la parte alícuota extraída para el análisis proceder 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 (8(b).3.12). 8(b).3.13) ó 8(b).3.14). Agitar y neutralizar empleando la solución 2 N de hidróxido de sodio (8(b).3.9) y acidificar de nuevo con una gota de HCl (8(b).3.2).

8(b).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método (2.2.2).

8(c). NITROGENO NITRICO Y AMONIACAL (METODO DEVARDA)

8(c).1. PRINCIPIO

Reducción de los nitratos y nitritos a amoníaco en una solución fuertemente alcalina por medio de una aleación metálica compuesta por un 45% de aluminio (Al), un 5% de cinc (Zn) y un 50% de cobre (Cu) (aleación Devarda); destilación del amoníaco y recogida 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.

Este método tiene el mismo ámbito de aplicación que el método 8(a).

8(c).2. MATERIAL Y APARATOS

8(c).2.1. Como en (7.2).

8(c).2.2. Destilador consistente en un matraz de fondo redondo de capacidad apropiada unido a un refrigerante por medio de una bola 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 en la figura 1 y las características de montaje son:

Matraz de 1.000 ml (750 ml) de fondo redondo y cuello largo con borde ensanchado.

Tubo de destilación con bola de seguridad y junta esférica "18" a la salida.

Tubo acodado con junta esférica "18" a la entrada y "extremo en bisel" a la salidad (en lugar de la junta esférica puede utilizarse un tubo de goma apropiado para conectar el tubo al refrigerante.

Refrigerante de bolas (seis) unido a la salida, por medio de un tubo de goma, a una alargadera de vidrio montada sobre un tapón que sostiene igualmente una botella lavagases.

Recipiente de 750 ml para recoger el destilado.

Botella lavagases para impedir las péridas de amoníaco.

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

8(c).3. REACTIVOS

8(c).3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y cualquier compuesto nitrogenado.

8(c).3.2. Acido clorhídrico diluído: Un volumen de HCl (d = 1,18) más un volumen de agua.

8(c).3.3. Solución valorada de ácido sulfúrico: 0,1 N (para la varriante a).

8(c).3.4. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,1 N (para la variante a).

8(c).3.5. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,2 N (para la variante b).

8(c).3.6. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,2 N (para la variante b).

8(c).3.7. Solución valorada de ácido sulfúrico 0,5 N (para la variante c).

8(c).3.8. Solución valorada de hidróxido de sodio o de potasio exenta de carbonatos 0,5 N (para la variante c).

8(c).3.9. 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.

8(c).3.10. Solución de hidróxido de sodio, exenta de amoníaco, que contenga aproximadamente el 30% de NaOH (d = 1,33).

8(c).3.11. 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 es violeta en solución ácida, gris en solución neutra y verde en solución alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) de esta solución indicadora.

8(c).3.12 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 puede utilizar este indicador (4 a 5 gotas) en lugar del anterior.

8(c).3.13. Etanol de 95-96°.

8(c).3.14. Nitrato de sodio p.a.

8(c).4. PROCEDIMIENTO

8(c).4.1. Preparación de la muestra.

Según método número 2.

8(c).4.2. Preparación de la solución para el análisis.

Como en (7.4.2.).

8(c).4.3. Análisis de la solución.

La cantidad de nitrógeno nítrico presente en la parte alícuota extraída para el análisis no debe sobrepasar la cantidad máxima que resulta del cuadro 1 (7.4.2).

Según la variante elegida, poner en el recipiente donde se recoge el destilado la cantidad exactamente medida de solución valorada de ácido sulfúrico indicada en el cuadro 1 (7.4.2). Añadir la cantidad apropiada de la solución indicadora elegida (8(c).3.11 ó 8(c).3.12) y, si es necesario, agua para obtener un volumen mínimo de 50 ml. El extremo de la alargadera conectada a la salida del refrigerante debe encontrarse por debajo de la superficie de la solución. LLenar la botella lavagases con agua destilada.

Por medio de una pipeta de precisión extraer, según las indicaciones del cuadro 1 del método 7, una parte alícuota de 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 (8(c).3.13) y 4 g de la aleación Devarda (8(c).3.9).

En presencia de sales de calcio, tales como el nitrato de calcio y el nitrato amónico cálcico, es conveniente añadir, antes de la destilación y por cada gramo de abono presente en la parte alícuota, 0,700 g de fosfato de sodio ($Na_2HPO_4.2H_2O$) para impedir la formación de $Ca(OH)_2$.

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%

(8(c).3.10) y si es necesario, en el caso de solubilización ácida de la muestra, una cantidad suplementaria suficiente para neutralizar el ácido clorhídrico (8(c).3.2) 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 separar del apartato el recipiente donde se haya recogido el destilado y lavar 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 7.

8(c).4.4. Prueba en blanco.

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

8(c).4.5. Prueba de control.

Antes de proceder a efectuar el análisis, es 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 (8(c).3.14) que contenga de 0,050 a 0,150 g de nitrógeno nítrico según la variante elegida.

8(c).5. CALCULOS

Como en 8(a).5.

8(c).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.2.3.

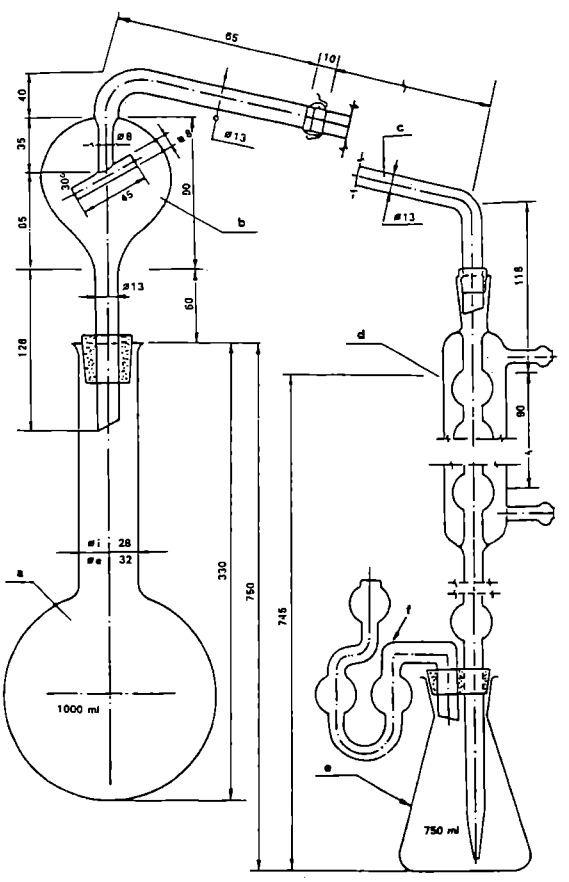


Figura 1

11. BIURET EN LA UREA

11.1. PRINCIPIO

El biuret, en medio alcalino y en presencia de tartrato de sodio y de potasio, forma con el cobre bivalente un complejo cúprico violeta. La absorbancia de la solución se mide en una longitud de onda de unos 546 mm: Este método es aplicable exclusivamente a la urea.

11.2. MATERIAL Y APARATOS

11.2.1. Espectrofotómetro o fotómetro de filtros, con las suficientes sensibilidad y precisión para permitir medidas reproducibles al 0,5% T como mínimo (11.6.1).

11.2.2. Matraces aforados de 100, 250 y 1000 ml.

11.2.3. Pipetas aforadas de precisión 2, 5, 10, 20, 25 y 50 ml o bureta de precisión graduada de 25 ml/0,05.

11.2.4. Vaso de precipitado de 250 ml.

11.3. REACTIVOS

11.3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y de amoníaco; la calidad del agua es especialmente importante para esta determinación.

11.3.2. Metanol puro.

11.3.3. Solución de ácido sulfúrico aproximadamente 0,1 N.

11.3.4. Solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0,1 N.

11.3.5. 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, dejar enfriar. Añadir 50 g de tartrato de sodio y potasio ($Na\ K\ C_4\ H_4\ O_6\ .\ 4H_2O$). Enrasar. Dejar reposar durante 24 h antes de usarla.

11.3.6. Solución de sulfato de cobre.

Disolver 15 g de sulfato de cobre ($Cu\ S\ O_4.\ 5H_2O$) con 500 ml de agua en un matraz de 1 l. Completar a 1 l.

11.3.7. Solución patrón de biuret recién preparada. Disolver 0,250 g de biuret puro con agua en un matraz aforado de 250 ml. Esta solución contiene 1 mg de biuret en 1 ml. El biuret puede purificarse previamente lavándolo con una solución amoniacal al 10%, con agua, acetona y secándolo al vacío.

11.3.8. Indicador.

Disolver 0,1 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol de 95° en un matraz aforado de 100 ml, completar a 100 ml con agua. Filtrar en caso necesario.

11.4. PROCEDIMIENTO

11.4.1. Preparación de la muestra.

Ver método nº 2.

11.4.2. Preparación de la curva de calibrado. Con las pipetas aforadas de precisión, introducir alícuotas de 0, 2, 5, 10, 20, 25 y 50 mo de la solución patrón de biuret (11.3.7) en una serie de siete matraces aforados de 100 ml.

Completar con agua destilada hasta un volumen de 50 ml, añadir una gota de indicador (11.3.8) y neutralizar, en caso necesario, con ácido sulfúrico 0,1 N (11.3.3). Añadir agitando 20 ml de la solución alcalina de tartrato (11.3.5) y después 20 ml de la solución de sulfato de cobre (11.3.6).

Estas soluciones se deben añadir medidas con dos buretas de precisión, o mejor todavía, con pipetas aforadas de precisión.

Completar a 100 ml con agua destilada, homogeneizar y dejar en reposo durante quince minutos 30 $\pm$ 2 °C.

Efectuar las medidas de absorbancia de cada solución en una longitud de onda de unos 546 nm utilizando como líquido de referencia la solución 0 de biuret y cubetas de espesor apropiado.

Trazar a continuación la curva de calibrado llevando en ordenadas las absorbancias por unidad de recorrido óptico (1 cm) (K) (11.6.1), o bien las absorbancias (A) (11.6.1) cuando se realicen las medidas en cubetas de igual espesor, y en abcisas las cantidades de biuret presentes en cada prueba expresada en mg.

11.4.3. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 10 g de la muestra. Disolverlos en un matraz aforado de 250 ml con unos 150 ml de agua. Una vez

disueltos, enrasar. En caso necesario, filtrar sobre un filtro plegado.

Si la pesada anterior contiene más de 0,015 g de nitrógeno amoniacal, disolverla en un vaso de precipitado de 250 ml con 50 ml de metanol (11.3.2). Reducir por evaporación hasta un volumen de 25 ml. Trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 250 ml. Enrasar con agua. En el caso de que aparezca una sustancia coloidal que puede dificultar el filtrado se prepara la solución de la siguiente forma: disolver la muestra en 150 ml de agua, añadir 2 ml de ácido clorhídrico aproximadamente 1 N, y filtrar sobre dos filtros sin pliegues de poro fino en un matraz aforado de 250 ml. Lavar los filtros con agua y enrasar. Proseguir el análisis siguiendo el proceso descrito en 11.4.4.

11.4.4. Determinación.

Tomar con una pipeta aforada 25 ó 50 ml de la solución anterior según el contenido presumible en biuret y ponerlos en un matraz aforado de 100 ml. Neutralizar en caso necesario con ácido sulfúrico 0,1 N (11.3.3) o con hidróxido de sodio 0,1 N (11.3.4), utilizando como indicador el rojo de metilo y añadir con la misma precisión que al hacer la curva de calibrado, 20 ml de la solución alcalina de tartrato de sodio y potasio (11.3.5) y 20 ml de la solución de cobre (11.3.6). Completar el volumen, agitar con cuidado y dejar en reposo quince minutos a 30 $\pm$ 2 °C.

Hacer las lecturas de absorbancias y calcular la cantidad de biuret presente en la urea.

11.5. CALCULOS

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

Siendo C el peso en miligramos del biuret leído en la curva patrón y V el volumen de la alícuota.

11.6. OBSERVACIONES

11.6.1. Siendo I_o la intensidad de un haz de rayos monocromáticos (longitud de onda determinada) antes de su paso a través de un cuerpo transparente y I la intensidad de este haz después del paso, se llama:

- Trasmitancia : $T = \frac{I}{I_o}$
- Opacidad: $O = \frac{I_o}{I}$
- Absorbancia : $A = \log O$
- Absorbancia por unidad de recorrido óptico: $K = \frac{A}{b}$
- Absorbancia específica: $a = \frac{A}{C \times b}$

En donde:

b = Espesor de la capa en cm.

C = Concentración en mg/l.

a = Factor específico para cada sustancia en la ley de Lambert-Beer.

11.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.5.

12. NITROGENO CIANAMIDICO

12.1. PRINCIPIO

El nitrógeno cianamídico se precipita en forma de compuesto argéntico y se determina en el precipitado por el método kjeldahl.

Este método es aplicable a la cianamida cálcica y a la cianamida cálcica con nitratos.

12.2. MATERIAL Y APARATOS

12.2.1 Aparato de destilación (ver método 7).

12.2.2. Matraz aforado de 500 ml.

12.2.3 Matraz de ataque kjeldahl de capacidad adecuada de cuello largo (300 ó 500 ml).

12.2.4. Pipeta de doble aforo de 50 ml.

12.2.5. Agitador rotativo, regulado a 35 ó 40 revoluciones por minuto.

12.3. REACTIVOS

12.3.1. Agua destilada o completamente desmineralizada, exenta de dióxido de carbono y de cualquier compuesto nitrogenado.

12.3.2. Acido acético glacial.

12.3.3. Hidróxido de amonio con un contenido de amoníaco de un 10% en peso (d = 0,96).

12.3.4. Solución amoniacal de plata de Tollens. Mezclar 500 ml de una solución de nitrato de plata ($Ag\ NO_3$) al 10% en agua, con 500 ml de una solución de amoníaco al 10% en agua (12.3.3).

No se debe exponer esta solución a la luz, ni calentar sin necesidad y conservarla dentro de lo posible al abrigo del aire. La solución se conserva normalmente durante años. Mientras la solución se mantenga transparente, el reactivo está en buen estado (12.6.1).

12.3.5. Acido sulfúrico concentrado (d = 1,84).

12.3.6. Sulfato de potasio p.a.

12.3.7. Catalizador:

Oxido de Cobre (CuO) de 0,3 a 0,4 g por determinación o una cantidad equivalente de sulfato de cobre pentahidratado ($Cu\ SO_4 5H_2O$), es decir, de 0,95 a 1,25 g por determinación.

12.3.8. Solución de hidróxido de sodio, exenta de amoníaco, con un contenido aproximado de un 30% de NaOH (d = 1,33).

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

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

12.3.11. Indicador mixto.

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

Solución B: Disolver 1 g de azul de metileno en agua y completar a 1 l.

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

Este indicador es violeta en medio ácido, gris en medio neutro y verde en medio alcalino; utilizar 0,5 ml (10 gotas) de este indicador.

12.3.12. Indicador de rojo de metilo.

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

12.3.13. Piedra pómez en granos, lavada con ácido clorhídrico y calcinada.

12.3.14. Sulfocianuro de potasio p.a.

12.4. PROCEDIMIENTO

12.4.1 Preparación de la muestra.

Ver método nº 2.

12.4.2. Preparación de la solución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 2,5 g de la muestra y ponerla en un mortero pequeño de vidrio; moler tres veces con agua decantando después de cada molido el líquido que sobrenada a un matraz aforado de 500 ml. Lavar con el frasco lavador el mortero, la mano del mortero y el embudo. Añadir agua al matraz hasta tener un volumen de unos 400 ml, añadir también 15 ml de ácido acético glacial (12.3.2.). Agitar en un agitador rotativo (12.2.5.) durante dos horas a 30 - 40 revoluciones por minuto.

Completar el volumen a 500 ml con agua, homogeneizar y filtrar sobre filtro seco, en un recipiente seco.

El análisis debe hacerse lo más rápidamente posible.

12.4.3. Análisis de la disolución.

Tomar 50 ml del filtrado con una pipeta aforada y pasarlos a un vaso de precipitado de 250 ml.

Alcalinizar ligeramente con la solución amoniacal (12.3.3.), añadir agitando 30 ml de solución amoniacal de nitrato de plata caliente (12.3.4) para precipitar el compuesto argéntico amarillo de cianamida.

Dejar reposar hasta el día siguiente; filtrar y lavar el precipitado con agua fría hasta eliminar completamente el amoníaco.

Colocar el filtro con el precipitado, todavía húmedos, en un matraz kjeldahl, añadir de 10 a 15 g de sulfato de potasio (12.3.6), el catalizador (12.3.7) en la dosis prevista y a

continuación 50 ml de agua y 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (12.3.4.).

Calentar lentamente el matraz agitando ligeramente hasta que empiece a hervir el contenido. Aumentar el calor, dejando hervir hasta que el contenido del matraz quede incoloro o ligeramente verde.

Prolongar la ebullición durante una hora y dejar enfriar.

Trasvasar cuantitativamente el líquido del matraz de ataque al de destilación, añadir un poco de piedra pómez (12.3.13), diluir con agua hasta tener un volumen de unos 350 ml. Mezclar y enfriar.

Destilar el amoníaco según el método 7 (variante a) tomando la precaución de añadir al matraz de destilación un gran exceso de la solución NaOH (12.3.8).

12.4.4. Prueba en blanco.

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

12.4.5. Prueba de control.

Con anterioridad a los análisis, comprobar el buen funcionamiento del aparato y la correcta ejecución de la técnica, utilizando una alícuota que contenga 0,05 g de nitrógeno de una solución valorada de sulfocianuro de potasio (12.3.14.)

12.5. CALCULOS

Expresar el resultado en tanto por ciento de nitrógeno cianamídico contenido en el abono tal como se ha recibido para el análisis.

N % = (50 - A) x 0,56.

12.6. OBSERVACIONES

12.6.1. Se recomienda el empleo de gafas de seguridad siempre que se maneje cualquier tipo de solución amoniacal de plata. Cuando se forma una fina membrana sobre la superficie del líquido se puede producir una explosión al agitarlo. Es necesario trabajar con la máxima precaución.

12.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 2.4.

15. FOSFORO SOLUBLE EN LOS ACIDOS MINERALES

15.1. PRINCIPIO

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

El fósforo se precipita en medio ácido en forma de fosfomolibdato de quinoleína, después de filtrado y lavado, este precipitado se seca a 250 °C y se pesa.

En las condiciones señaladas, los compuestos que pudieran hallarse en la solución tales como: ácidos minerales y orgánicos, iones amonio, silicatos solubles, etc. no interfieren si se utiliza para la precipitación un reactivo a base de molibdato de sodio o molibdato de amonio.

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

15.2. MATERIAL Y APARATOS

15.2.1 Matraz kjeldahl de 500 ml o matraz redondo de 250 ml provisto de un tubo de vidrio, a modo de refrigerante de reflujo.

15.2.2. Matraz aforado de 500 ml.

15.2.3. Erlenmeyer de 500 ml de boca ancha.

15.2.4. Pipetas de doble aforo de 10, 25 y 50 ml.

15.2.5. Crisol con placa filtrante con poros de 5 a 20 μm de diámetro.

15.2.6. Matraz para filtración al vacío.

15.2.7. Estufa regulable a 250 °C (± 10 °C).

15.2.8. Embudo con placa filtrante con poros de 5 a 20 μm.

15.3. REACTIVOS

15.3.1. Agua destilada o desmineralizada.

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

15.3.3. Acido nítrico (d_{20} = 1,40).

15.3.4. Preparación del reactivo a base de molibdato de sodio.

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

Solución B: Disolver 60 g de ácido cítrico puro monohidratado en 100 ml de agua destilada añadiendo 85 ml de ácido nítrico concentrado (15.3.3).

Solución C: Añadir gradualmente con agitación la solución A a la solución B.

Solución D: Disolver 5 ml de quinoleina pura recién destilada en una mezcla de 35 ml de ácido nítrico concentrado (15.3.3.) y 50 ml de agua destilada. Añadir gradualmente esta solución a la solución C, mezclando y dejando en reposo una noche en la oscuridad. Pasado este tiempo, diluir hasta 500 ml con agua destilada mezclando de nuevo y filtrando por el embudo (15.2.8).

15.3.5. Preparación del reactivo a base de molibdato de amonio.

Solución A: Disolver con agitación y calentando suavemente 100 g de molibdato de amonio p.a. en 300 ml de agua destilada.

Solución B: Disolver 120 g de ácido cítrico puro monohidratado en 200 ml de agua destilada añadiendo 170 ml de ácido nítrico concentrado (15.3.3.).

Solución C: Disolver 10 ml de quinoleína pura recien destilada en 70 ml de ácido nítrico concentrado (15.3.3.).

Solución D: Añadir gradualmente con agitación la solución A a la solución B, mezclar y añadir la solución C, diluyendo a un litro. Dejar en reposo durante dos días en la oscuridad y filtrar por el embudo (15.2.8).

Los reactivos 15.3.4 y 15.3.5 son de aplicación equivalente; ambos deben conservarse en frascos herméticos de polietileno en la oscuridad.

15.4. PROCEDIMIENTO

15.4.1. Preparación de la muestra.

Ver método nº 2.

15.4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 2,5 g de la muestra previamente preparada y ponerla en un matraz kjeldahl (15.2.1.).

Añadir primero 15 ml de agua destilada y agitar para poner la sustancia en suspensión y después 20 ml de ácido nítrico (15.3.3) y 30 ml de ácido sulfúrico (15.3.2).

Una vez que haya cesado la violencia inicial de la reacción, calentar suavemente y llevar a ebullición manteniéndola durante treinta minutos.

Dejar enfriar y añadir con agitación contínua 150 ml de agua aproximadamente. Ponerlo en ebullición durante quince minutos.

15.4.3. Enfriar completamente y transferir a un matraz aforado de 500 ml. Enrasar, mezclar y filtrar a través de un filtro plegado, seco y exento de fosfatos, rechazando la primera porción del filtrado.

15.4.4. Extracción de la alícuota.

En un erlenmeyer de 500 ml, tomar con pipeta una alícuota del filtrado que contenga aproximadamente unos 10 mg de P_2O_5 (ver Cuadro 1), añadiendo 15 ml de ácido nítrico concentrado (15.3.3) y diluyendo a 100 ml aproximadamente con agua destilada.

Cuadro 1

Determinación de las alícuotas de las soluciones de fosfatos para la precipitación del fosfomolibdato de quinoleína.

% P_2O_5 en el abono	en % P en el abono	Peso de la muestra (g)	Dilución (ml)	Alícuota Dilución (ml)	Dilución (ml)	Alícuota 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 5	500 500		- -	50 10	32,074 32,074	13,984 13,984
10 - 25	4,4 -11,0	1 5	500 500	- 50	- 500	25 50	64,148 64,148	27,968 27,968
más de 25	más de 11	1 5	500 500	- 50	- 500	10 25	160,370 128,296	69,921 55,937

15.4.5. Precipitación como fosfomolibdato de quinoleína.

La solución ácida contenida en el erlenmeyer se lleva a principio de ebullición y a continuación se procede a la precipitación del fosfomolibdato de quinoleína, añadiendo gota a gota y con agitación 40 ml del reactivo precipitante (15.3.4) ó (15.3.5).

Colocar en un baño María hirviendo durante quince minutos, agitando de vez en cuando. Se puede filtrar inmediatamente o una vez que se haya enfriado.

15.4.6. Filtrado y lavado.

Filtrar la solución al vacío por decantación sobre el crisol (15.2.5) (previamente desecado a 250 °C ± 10 °C durante quince minutos y tarado). Lavar el precipitado con 30 ml de agua. Decantar el líquido sobrenadante y filtrar. Repetir esta operación cinco veces. Transferir cuantitativamente con la ayuda de un frasco lavador el precipitado al crisol. Lavar cuatro veces con porciones de 20 ml de agua, dejando que cada porción de lavado se filtre completamente antes de añadir la siguiente.

15.4.7. Secado y pesado.

Limpiar el exterior del crisol con un papel de filtro y colocarlo en la estufa (15.2.7), manteniéndolo a una temperatura de 250 °C ± 10 °C hasta peso constante (en general quince minutos); enfriar en desecador a temperatura ambiente y pesar rápidamente.

15.4.8. Prueba en blanco.

Por cada serie de determinaciones, efectuar paralelamente una prueba en blanco con los reactivos y los disolventes en las mismas proporciones utilizadas para la extracción y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

15.4.9. Comprobación.

Efectuar la determiandón sobre una parte alícuota de una solución acuosa de fosfato monopotásico para análisis que contenga 10 mg de P_2O_5.

15.5. CALCULOS

Si se utiliza el peso de muestra y las diluciones sañaladas en el cuadro 1, se aplica la siguiente fórmula:

P_2O_5 % del abono = (A - a) x F

P % del abono = (A - a) x F'

16. FOSFORO SOLUBLE EN AGUA

16.1. PRINCIPIO

Extracción por agitación en condiciones determinadas, del fósforo soluble en agua existente en el abono y determinación en la disolución acuosa según el método Nº 15 (apartado 15.4.4 y siguientes).

Es aplicable a todos los abonos incluídos los compuestos en los que debe determinarse el fósforo soluble en agua.

16.2. MATERIAL Y APARATOS

16.2.1. Matraz aforado de 500 ml que tenga por encima del aforo el espacio suficiente para que permita una buena agitación.

16.2.2. Agitador rotativo, regulado a una velocidad de giro de 35 a 40 revoluciones por minuto.

16.2.3. Ver 15.2.3 y siguientes.

16.3. REACTIVOS

16.3.1. Agua destilada o desmineralizada.

16.3.2. Acido nítrico.

Ver 15.3.3.

16.3.3. Reactivo a base de molibdato de sodio.

Ver 15.3.4.

16.3.4. Reactivo a base de molibdato de amonio.

Ver 15.3.5.

16.4. PROCEDIMIENTO

16.4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

16.4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de muestra y colocarlos en un matraz aforado de 500 ml (16.2.1). Añadir 450 ml de agua destilada a una temperatura entre 20 y 25 °C. Agitar durante treinta minutos en el agitador rotativo (16.2.2.), enrasar con agua y homogeneizar. Filtrar a través de un filtro plegado, seco, exento de fosfatos, en un recipiente seco.

16.4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4. y siguientes.

16.5. CALCULOS

Como en 15.5.

16.6. OBSERVACIONES

Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectúa una hidrolisis sobre la alícuota tomada en 15.4.4. de la siguiente manera:

Llevar el contenido del erlenmeyer a ebullición suavemente y mantenerlo así hasta que se complete la hidrólisis (una hora en general). Procurar evitar pérdidas por salpicaduras y una evaporación excesiva, que pueda disminuir en más de la mitad el volumen inicial, empleando un sistema de refrigeración por reflujo. Una vez terminada la hidrólisis, se restablece el volumen inicial con agua destilada.

16.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 3.1.6 y 3.2.

17. FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO DE AMONIO NEUTRO

17.1. PRINCIPIO

Extracción del fósforo, en condiciones determinadas, por medio de una solución de citrato de amonio neutro (pH = 7,0) a la temperatura de 65 °C y determinación en la disolución obtenida, según el método Nº 15 (apartado 15.4.4 y siguientes).

Es aplicable a los abonos que declaren fósforo soluble en citrato de amonio neutro, que figuran en el Anexo I de la Directiva 76/116/CEE.

17.2. MATERIAL Y APARATOS

17.2.1. Vaso de precipitado de dos litros.

17.2.2. pH-metro.

17.2.3. Erlenmeyer de 200 a 250 ml.

17.2.4. Matraces aforados de 500 ml y 2.000 ml.

17.2.5. Baño de agua regulable por termostato a 65 °C, provisto de un agitador apropiado (ver fig. 1)

17.2.6. Ver 15.2.3. y siguientes.

17.3. REACTIVOS

17.3.1. Agua destilada o desmineralizada.

17.3.2. Solución neutra de citrato de amonio (pH = 7,0).

Esta solución debe contener 185 g de ácido cítrico puro cristalizado por litro, tener una densidad de 1,09 a 20 °C y un pH igual a 7,0, determinado electrométricamente.

El reactivo se prepara de la forma siguiente: Disolver 370 g de ácido cítrico puro cristalizado ($C_6H_8O_7.H_2O$) en 1,5 litros de agua y casi neutralizar añadiendo 345 ml de solución de hidróxido de amonio (de 28 a 29 por 100 de NH_3). Si la concentración de amoníaco es menor del 28 por 100, añadir mayor volumen y disolver el ácido cítrico en un volumen más pequeño de agua. Enfriar y comprobar el pH. Añadir gota a gota, y con agitación contínua (con un agitador mecánico), el amoníaco (de 28 a 29 por 100 de NH_3) hasta obtener exactamente un pH de 7,0 a 20 °C de temperatura. En ese momento completar el volumen a dos litros y comprobar de nuevo el pH.

Conservar en frascos herméticamente cerrados y comprobar periódicamente el pH.

17.3.3. Acido nítrico.

Ver 15.3.3.

17.3.4. Reactivo a base de molibdato de sodio.

Ver 15.3.4.

17.3.5. Reactivo a base de molibdato de amonio.

Ver 15.3.5.

17.4. PROCEDIMIENTO

17.4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2

17.4.2. Preparación de la disolución.

Pesar de 1 a 3 g de muestra (Ver Anexo IA y IB de la Directiva 76/116/CEE), y ponerlos en un erlenmeyer de 200 a 250 ml que contenga 100 ml de solución de citrato de amonio (17.3.2), previamente calentada a 65 °C. Cerrar el matraz herméticamente y agitar para poner el abono en suspensión sin que se formen grumos. Reducir la presión quitando momentáneamente el tapón. Agitar constantemente el matraz tapado en el baño de agua a 65 °C (Ver fg. 1). *Durante la agitación, el nivel de la suspensión en el* matraz debe encontrarse siempre por debajo del nivel del agua del baño.

La agitación mecánica se regula de forma que la suspensión sea completa.

Exactamente una hora después, quitar el matraz del baño de agua, e inmediatamente enfriar en agua corriente a la temperatura ambiente, trasvasando el contenido del erlenmeyer a un matraz aforado de 500 ml con ayuda de un frasco lavador, completar el volumen con agua destilada y homogeneizar. Filtrar sobre un filtro plegado, de velocidad media, seco y exento de fosfatos, en un recipiente seco, desechando los primeros 50 ml del filtrado.

Recoger aproximadamente unos 100 ml del filtrado.

17.4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución, siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4. y siguientes.

17.5. CALCULOS

Como en 15.5.

17.6. OBSERVACIONES

17.6.1. Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectúa una hidrólisis sobre la alícuota, como en 16.6.

17.6.2. Si no se dispone de agitador calentador mecánico, puede sustituirse por un baño de agua a 65 °C, en el cual se introduce el matraz agitando con la mano cada cinco minutos.

17.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE, de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 3.1.4 y 3.2.

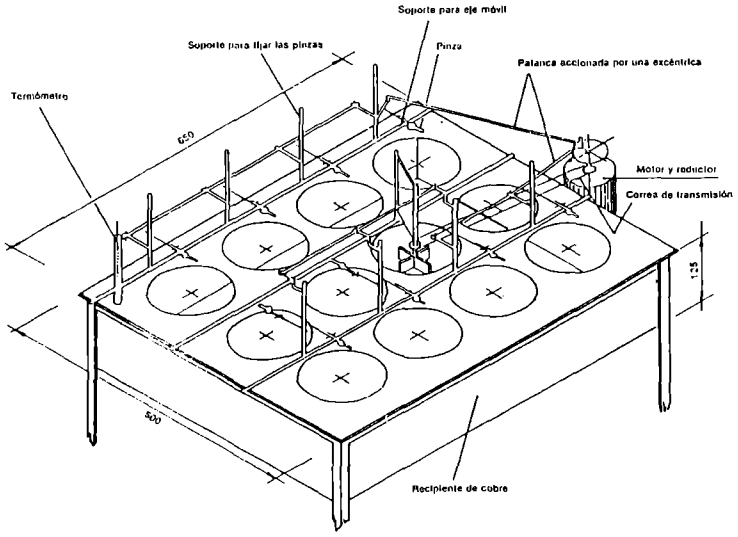


Figura 1

18(a). FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO DE AMONIO ALCALINO (Método de Petermann, a 65 °C)

18(a).1. PRINCIPIO

Extracción del fósforo del abono, en condiciones determinadas, por medio de una solución alcalina de citrato de amonio (Petermann) a la temperatura de 65 °C y determinación en la disolución obtenida, según el método nº 15 (apartado 15.4.4. y siguientes).

Es aplicable exclusivamente al fosfato ácido de calcio dihidrato precipitado ($CaHPO_4 . 2H_2O$).

18(a).2. MATERIAL Y APARATOS

18(a).2.1 Baño de agua regulable a 65 °C ± 1 °C.

18(a).2.2. Matraz aforado de 500 ml que tenga por encima del aforo el espacio suficiente para que permita una buena agitación.

18(a).2.3. Ver 15.2.3 y siguientes.

18(a).3. REACTIVOS

18(a).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

18(a).3.2. Citrato de amonio alcalino (disolución de Petermann).

Esta solución debe contener 173 g por litro de ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$), 42 g por litro de nitrógeno amoniacal (expresado en N), con un pH comprendido entre 9,4 y 9,7.

Preparación a partir del citrato biamónico:

Disolver 931 g de citrato biamónico (peso molecular 226,19) en 3.500 ml de agua destilada en un matraz aforado de 5.000 ml. Agitar y enfriar bajo un chorro de agua añadiendo 502 ml de amoníaco en pequeñas fracciones (amoniaco densidad 20/4= 0,906, que corresponde a un contenido de 20,81 por 100 en peso de nitrógeno amoniacal). Enfriar a 20 °C y completar el volumen final con agua destilada.

Preparación a partir del ácido cítrico y amoníaco:

Disolver 865 g de ácido cítrico puro monohidratado en 2.500 ml de agua destilada en un recipiente de cinco litros de capacidad. Poner el recipiente en un baño de agua fría añadiendo 1.114 ml de amoníaco en pequeñas fracciones y con agitación constante por medio de un embudo cuyo vástago esté sumergido en la solución cítrica (amoníaco densidad 20/4 = 0,906 que corresponde a un contenido de 20,81% en peso de nitrógeno amoniacal). Llevar a 20 °C y trasvasar a un matraz aforado de 5.000 ml. Enrasar con agua destilada y homogeneizar.

Control del contenido en nitrógeno amoniacal.

Tomar una alícuota de 25 ml de esta solución y ponerla en un matraz aforado de 250 ml, completando hasta volumen con agua destilada y homogeneizar. Extraer 25 ml y determinar su contenido en nitrógeno amonical según el método nº 7.

Si la solución es correcta, deben gastarse 15 ml de H_2SO_4 0,5 N.

Si el contenido en nitrógeno amoniacal es superior a 42 g/l, eliminar NH_3 mediante una corriente de gas inerte o por calentamiento moderado hasta llegar a pH = 9,7. Se efectúa una segunda comprobación.

Si el contenido en nitrógeno amoniacal es inferior a 42 g/l, hay que añadir un peso "p" de amoníaco:

$P = (42 - n \times 2,8) \times 500/20,81$

Siendo "n" el número de ml de H_2SO_4 0,5 N gastados en la valoración del contenido en nitrógeno amoniacal de la solución.

O un volumen V = M/0,906 a 20 °C, si "V" es inferior a 25 ml, se añade directamente en el matraz de 5.000 ml un peso de V x 0,173 g de ácido cítrico pulverizado.

Si V es superior a 25 ml, es conveniente preparar otro litro de reactivo de la forma siguiente:

Disolver 173 g de ácido cítrico en 500 ml de agua destilada. Añadir, con las precauciones antes indicadas, 225 + V x 1.206 ml de amoníaco que sirvió para preparar los cinco litros de reactivo, completar el volumen final con agua destilada y homogeneizar.

Mezclar este litro con los 4.975 ml preparados anteriormente.

18(a).3.3. Acido nítrico.
Ver 15.3.3.

18(a).3.4. Reactivo a base de molibdato de sodio.
Ver 15.3.4.

18(a).3.5. Reactivo a base de molibdato de amonio.
Ver 15.3.5.

18(a).4. PROCEDIMIENTO

18(a).4.1. Preparación de la muestra.
Ver método nº 2.

18(a).4.2. Preparación de la disolución.
Pesar, con aproximación de 1 mg, 1 g de muestra previamente preparada y ponerla en un matraz aforado de 500 ml (18(a).2.2). Añadir 200 ml de solución alcalina de citrato de amonio (18(a).3.2.). Tapar el matraz y agitar enérgicamente a mano para evitar la formación de grumos e impedir que la sustancia se adhiera a las paredes.
Colocar el matraz en un baño de agua a 65 °C (18(a).2.1) y agitar durante la primera hora de cada cinco minutos. Después de cada agitación, reducir la presión quitando momentáneamente el tapón. El nivel de la suspensión en el matraz debe de estar siempre por debajo del nivel del agua del baño.
Mantener el matraz otra hora en el baño de agua a 65 °C agitando cada diez minutos.
Retirar el matraz y enfriar a temperatura ambiente (unos 20 °C), llevar a volumen final con agua destilada y homogeneizar. Filtrar a través de un filtro plegado, seco, exento de fosfato, desechando la primera porción del filtrado.

18(a).4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución, siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4. y siguientes, utilizando 21 ml de ácido nítrico y 80 ml del reactivo precipitante.

18(a).5. CALCULOS
Como en 15.5.

18(a).6. OBSERVACIONES
Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectúa una hidrólisis sobre la alícuota como en 16.6.

18(a).7. REFERENCIAS
Directiva de la Comisión 77/535/CEE, de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 3.1.5.1.

18(b). FOSFORO SOLUBLE EN CITRATO DE AMONIO ALCALINO (Método de Petermann a la temperatura ambiente)

18(b).1. PRINCIPIO
Extracción del fósforo del abono, en condiciones determinadas, mediante una solución alcalina de citrato de amonio (Petermann) a una temperatura de 20 °C y determinación, en la disolución obtenida según el método Nº 15 (apartado 15.4.4 y siguientes).
Es aplicable exclusivamente a los fosfatos calcinados.

18(b).2. MATERIAL Y APARATOS

18(b).2.1. Matraz aforado de 250 ml con las características especificadas en 18(a).2.2.

18(b).2.2. Agitador rotativo.
Como en 16.2.2.

(18).2.3. Ver 15.2.3 y siguientes.

18(b).3. REACTIVOS
Ver método nº 18(a).

18(b).4. PROCEDIMIENTO

18(b).4.1. Preparación de la muestra.
Ver método nº 2.

18(b).4.2. Preparación de la disolución
Pesar, con aproximación de 1 mg, 2,5 g de muestra previamente preparada y ponerla en un matraz aforado de 250 ml (18(b).2.1.)
Añadir un poco de la solución de Petermann a 20 °C y agitar rápidamente para evitar la formación de grumos e impedir que la sustancia se adhiera a las paredes. Enrasar con la solución de Petermann y tapar el matraz con un tapón de caucho.
Agitar en un agitador rotativo (18(b).2.2) durante dos horas. Filtrar inmediatamente a través de un filtro plegado, exento de fosfatos, en un recipiente seco, desechando la primera porción del filtrado.

18(b).4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución, siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4 y siguientes, utilizando 21 ml de ácido nítrico y 80 ml del reactivo precipitante.

18(b).5. CALCULOS
Como en 15.5.

18(b).6. OBSERVACIONES
Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectúa una hidrólisis sobre la alícuota como en 16.6.

18(b).7. REFERENCIAS
Directiva de la Comisión 77/535/CEE, de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 3.1.5.2.

18(c). FOSFORO SOLUBLE EN EL CITRATO DE AMONIO ALCALINO (METODO DE JOULIE)

18(c).1. PRINCIPIO
Extracción del fósforo del abono, en condiciones bien definidas y en su caso en presencia de oxina, mediante una solución alcalina de citrato de amonio a una temperatura de 20 °C y determinación en la disolución obtenida, según el método Nº 15 (apartado 15.4.4. y siguientes).
Es aplicable a todos los abonos fosfatados simples o compuestos a base de fosfatos aluminocálcicos.

18(c).2. MATERIAL Y APARATOS

18(c).2.1. Mortero pequeño de vidrio o porcelana con su correspondiente mano.

18(c).2.2. Matraces aforados de 500 ml.

18(c).2.3. Matraz aforado 1.000 ml.

18(c).2.4. Agitador rotativo como en 16.2.2.

18(c).2.5. Ver 15.2.3. y siguientes.

18(c).3. REACTIVOS

18(c).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

18(c).3.2. Solución alcalina de citrato de amonio según Joulie.
Esta solución debe contener 400 g de ácido cítrico y 153 de NH_3 por litro. Su contenido en amoniaco libre es de 55 g/l.
Se prepara siguiendo alguno de los procedimientos siguientes:

18(c).3.2.1. Disolver 400 g de ácido cítrico puro ($C_6H_8O_7.H_2O$) en unos 600 ml de amoniaco (d_{20}= 0,925; 200 g de NH_3 por litro) en un matraz aforado de un litro, agregando el ácido cítrico en porciones sucesivas de 50 a 80 g y enfriando para que no sobrepase la temperatura de 50 °C. Completar con amoníaco hasta volumen final y homogeneizar.

18(c).3.2.2. Disolver en un matraz aforado de un litro, 432 gde citrato biamónico puro ($C_6H_{14}N_2O_7$). Añadir 440 ml de amoníaco (d_{20}= 0,925). Completar el volumen con agua.
Comprobación del contenido total de amoníaco: Tomar una alícuota de 10 ml de la solución de

citrato y ponerla en un matraz de 250 ml. Diluir hasta volumen con agua destilada.

Extraer 25 ml y determinar el nitrógeno amoniacal según método nº 7.

1 ml de H_2SO_4 0,5 N = 0,008516 g de NH_3.

En estas condiciones, el reactivo se considera correcto cuando el número de ml de ácido gastados al hacer la valoración está comprendido entre 17,7 y 18.

De no ser así, añadir 4,25 ml de amoníaco (d_{20}= 0,925) por cada 0,1 ml que esté por debajo de los 18 ml de ácido que se deben gastar en la valoración.

18(c).3.3. Hidróxido - 8 - quinoleína (oxina) en polvo.

18(c).3.4. Acido nítrico.

Ver 15.3.3.

18(c).3.5. Reactivo de molibdato de sodio.

Ver 15.3.4.

18(c).3.6. Reactivo a base de molibdato de amonio.

Ver 15.3.5.

18(c).4. PROCEDIMIENTO

18(c).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

18(c).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 0,5 mg, 1 g de muestra previamente preparada y colocarla en un mortero pequeño, añadiendo unas diez gotas de citrato (18(c).3.2) humedeciéndo y deshaciéndo con la mano de mortero.

Triturar y mezclar esta pasta con cinco porciones sucesivas de 20 ml de citrato. Después de cada adición dejar reposar un minuto decantando el líquido sobrenadante en un matraz aforado de 500 ml, evitando que caigan fragmentos del abono que no estén bien deshechos. Al final de la quinta operación toda la pasta se ha debido arrastrar al matraz. Se deben emplear en total unos 100 ml de citrato en estas operaciones. Lavar el mortero y la mano del mortero con 40 ml de agua destilada y verter en el matraz aforado.

Agitar el matraz en un agitador rotativo (18(c).2.4) durante 3 horas. Dejar en reposo de quince o dieciseís horas. Pasado este tiempo volver a agitar en las mismas condiciones otras tres horas más.

La temperatura se debe mantener a 20 °C ± 2 °C durante toda la operación.

Enrasar con agua destilada, homogeneizar y filtrar por un filtro seco, en un reciente seco, desechando las primeras porciones del filtrado.

18(c).4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución, siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4. y siguientes.

18(c).5. CALCULOS

Como en 15.5.

18(c).6. OBSERVACIONES

18(c).6.1. El uso de la oxina hace posible la aplicación de este método a los abonos que contienen magnesio. Se recomienda su uso cuando la relación de los contenidos en magnesio y anhídrido fosfórico es superior a 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0,03$). En tal caso, añadir 3 g de oxina al peso de abono humedecido. Por otra parte, el uso de la oxina en ausencia de magnesio, no perturba posteriormente la valoración. No obstante, ante la certeza de la falta de magnesio no es necesario el uso de la oxina.

18(c).6.2. Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos y polifosfatos, se efectúa una hidrólisis sobre la alícuota como en 16.6.

18(c).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 3.1.5.3.

19(a). FOSFORO SOLUBLE EN ACIDO CITRICO AL 2%

19(a).1 PRINCIPIO

Extracción del fósforo del abono, en condiciones determinadas, mediante una solución de ácido cítrico al 2% (20 g/l) y determinación en la solución obtenida, según el método nº 15 (apartado 15.4.4. y siguientes).

Es aplicable exclusivamente a las "escorias de desfosforación" (Anexo IA de la Directiva 76/116/CEE).

19(a).2. MATERIAL Y APARATOS

19(a).2.1. Agitador rotativo.

Como en 16.2.2.

19(a).2.2. Frascos o matraces de 600 ml, de boca suficientemente ancha, que permitan una buena agitación.

19(a).2.3. Ver 15.2.3 y siguientes.

19(a).3. REACTIVOS

19(a).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

19(a).3.2. Solución de ácido cítrico al 2%.

Disolver en agua 20 g de ácido cítrico cristalizado ($C_6H_8O_7.H_2O$) y enrasar a un litro con agua. Comprobar la concentración en ácido cítrico de esta solución valorando 10 ml de ella con NaOH 0,1 N en presencia de fenolftaleina. Si la solución está bien hecha se deben gastar 28,55 ml.

19(a).3.3. Acido nítrico.

Ver 15.3.3 y siguientes.

19(a).3.4. Reactivo a base de molibdato de sodio.

Ver 15.3.4.

19(a).3.5. Reactivo a base de molibdato de amonio.

Ver 15.3.5.

19(a).4. PROCEDIMIENTO

19(a).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2

19(a).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de muestra previamente preparada y colocarla en un matraz de 600 ml que permita una agitación completa (19(a).2.2)

Agregar 500 ± 1 ml de disolución de ácido cítrico a 20 °C ± 1 °C, agitando fuertemente a mano, al añadir los primeros ml para evitar la formación de grumos e impedir que la sustancia se adhiera a las paredes. Cerrar el recipiente con un tapón de caucho y agitar en un agitador rotativo (19(a).2.1) durante treinta minutos, manteniendo siempre la temperatura a 20 °C ± 2 °C.

Filtrar inmediatamente a través de un filtro plegado, seco, exento de fosfatos, desechando los primeros 20 ml del filtrado. Proseguir la filtración hasta obtener una cantidad suficiente para la determinación del fósforo.

19(a).4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución, siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4. y siguientes.

19(a).5. CALCULOS

Como en 15.5.

19(a).6. OBSERVACIONES

Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectúa una hidrólisis sobre la alícuota como en 16.6.

19(a).7. **REFERENCIAS**

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977.

19(b). FOSFORO SOLUBLE EN ACIDO FORMICO AL 2%

19(b).1. **PRINCIPIO**

Extracción del fósforo del abono, en condiciones determinadas, mediante una solución de ácido fórmico al 2% y determinación en la disolución obtenida, según el método Nº 15 (apartado 15.4.4 y siguientes).

Sirve para diferenciar los fosfatos naturales duros de los fosfatos naturales blandos.

Es aplicable exclusivamente a los fosfatos naturales blandos.

19(b).2. **MATERIAL Y APARATOS**

19(b).2.1. Matraz aforado de 500 ml.

19(b).2.2. Agitador rotativo.

Como en 16.2.2.

19(b).2.3. Ver 15.2.3. y siguientes.

19(b).3. **REACTIVOS**

19(b).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

19(b).3.2. Acido fórmico al 2% (20 g/l). Diluir 82 ml de ácido fórmico (concentración 98-100%, d_{20}=1,22) en cinco litros de agua destilada o desmineralizada.

19(b).3.3. Acido nítrico.

Ver 15.3.3.

19(b).3.4. Reactivo a base de molibdato de sodio.

Ver 15.3.4.

19(b).3.5. Reactivo a base de molibdato de amonio.

Ver 15.3.5.

19(b).4. **PROCEDIMIENTO**

19(b).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

19(b).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de muestra previamente preparada y colocarla en un matraz aforado seco de 500 ml (19(b).2.1).

Agregar ácido fórmico al 2% a 20 °C ± 1 °C hasta alcanzar aproximadamente 1 cm por debajo del enrase, agitando continuamente con la mano. Enrasar, tapar el matraz con un tapón de caucho y agitar durante treinta minutos en un agitador rotativo, (19(b).2.2), manteniendo la temperatura a 20 °C ± 2 °C.

Filtrar a través de filtro plegado, seco, exento de fosfatos en un recipiente seco.

Desechar la primera porción del filtrado.

19(b).4.3. La determinación del fósforo extraído se efectúa sobre una alícuota de la solución siguiendo el procedimiento descrito en 15.4.4 y siguientes.

19(b).5. **CALCULOS**

Como en 15.5.

19(b).6. **OBSERVACIONES**

Si se sospecha la presencia en la solución de metafosfatos, pirofosfatos o polifosfatos, se efectúa una hidrólisis sobre la alicuota como en 16.6.

19(b).7. **REFERENCIAS**

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 3.1.3.

20. POTASIO SOLUBLE EN AGUA

(Método gravimétrico)

20.1. **PRINCIPIO**

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

Este método se aplica a todos los abonos potásicos que figuran en anexo I de la Directiva 76/116/CEE.

20.2. **MATERIAL Y APARATOS**

20.2.1. Matraces aforados de 1.000 ml.

20.2.2. Vasos de precipitado de 250 ml.

20.2.3. Crisoles filtrantes con una porosidad de 5 - 20 µm.

20.2.4. Estufa regulable a 120 °C ± 10 °C.

20.2.5. Desecador.

20.3. **REACTIVOS**

20.3.1. Agua destilada o desmineralizada.

20.3.2. Formaldehído. Solución clara al 25 - 30% de formaldehído.

20.3.3. Cloruro de potasio puro p.a.

20.3.4. Solución de hidróxido de sodio 10 N.

20.3.5. Solución indicadora. Disolver 0,5 g de fenolftaleína en etanol del 90% y completar el volumen hasta 100 ml.

20.3.6. Solución de EDTA. Disolver en agua 4 g de sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético en un matraz aforado de 100 ml. Completar el volumen y homogeneizar. Conservar este reactivo en un recipiente de plástico.

20.3.7. 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 (20.3.4) y 20 ml de una solución de cloruro de magnesio (100 g de $MgCl_2.6H_2O$ por litro).

Agitar durante 15 minutos y filtrar sobre filtro sin cenizas de filtración lenta.

Conservar este reactivo en un recipiente de plástico.

20.3.8. Líquido de lavado. Diluír 20 ml de la solución de TFBS (20.3.7) con 980 ml de agua.

20.3.9. Agua de bromo. Solución saturada de bromo en agua.

20.4. **PROCEDIMIENTO**

20.4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

En el caso de las sales potásicas, el grado de finura de la molienda de la muestra debe ser tal que la toma de análisis sea lo suficientemente representativa; se recomienda atenerse respecto a estos productos a lo indicado en el apartado 2.3.3.1. del método 2.

20.4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, una cantidad de 10 g de la muestra preparada (5 g en el caso de sales de potasio que contengan más de 50% de óxido de potasio). Introducir la muestra en un vaso de precipitado de 600 ml junto con 400 ml de agua aproximadamente.

Ponerlo a hervir durante treinta minutos. Enfriarlo, trasvasarlo a un matraz aforado de 1.000 ml, enrasar, homogeneizar y filtrar en un recipiente seco. Desechar los primeros ml de filtrado.

20.4.3. Preparación de la alícuota para la precipitación.

Extraer con pipeta una alícuota del filtrado que contenga 50 mg de potasio (ver cuadro 3) y ponerla en un vaso de precipitado de 250 ml. Si fuese necesario, completar con agua hasta 50 ml.

Para evitar posibles interferencias, añadir 10 ml de solución de EDTA (20.3.6), algunas gotas de solución de fenolftaleína (20.3.5.) y, agitando, gota a gota, solución de hidróxido de sodio (20.3.4) hasta coloración roja añadiendo unas gotas en exceso (normalmente 1 ml de hidróxido de sodio basta para la neutralización y el exceso).

Para eliminar la mayor parte del amoniaco (ver observaciones) hacer hervir poco a poco durante 15 minutos.

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

Llevar la solución a ebullición, retirar el vaso de precipitado del fuego y añadir 10 ml de formaldehído (20.3.2.), unas gotas de fenolftaleína y, si fuese necesario, algunas gotas más de hidróxido de sodio hasta que la coloración roja esté bien marcada. Poner el vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante 15 minutos en un baño de agua hirviendo.

Cuadro Nº 3

Partes alícuotas que deben extraerse y factores de la conversión.

% K_2O en el abono	% K en el abono	Peso de la muestra (g)	Parte Alícuota de extracto extraída para la dilución (ml)	Dilución (ml)	Alícuota 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	16,6-41,5	10	sea - bien 50	- 250	10 50	131,400 131,400	109,060 109,060
mas de 50	mas de 41,5	5	sea - bien 50	- 250	10 50	262,800 262,800	218,120 218,120

20.4.4. Tara del crisol.

Secar el crisol filtrante (20.2.3.) hasta peso constante en la estufa a 120 °C, aproximadamente quince minutos.

Dejar enfriar el crisol en un desecador y tararlo.

20.4.5. Precipitación.

Retirar el vaso de precipitado del baño de agua mientras se agita, añadir gota a gota 10 ml de solución de TFBS (20.3.7) (Esta adición se debe realizar en unos dos minutos.

Esperar por lo menos diez minutos antes de filtrar.

20.4.6. Filtrado y lavado.

Filtrar al vacío sobre el crisol tarado (20.2.3), enjuagar el vaso de precipitado con el líquido de lavado (20.3.8) y lavar el precipitado tres veces con el mismo líquido (unos 60 ml en total) y dos veces con 5 a 10 ml de agua.

20.4.7. Secado y pesado.

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

20.4.8. 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.

20.4.9. 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 40 mg de K_2O.

20.5. CALCULOS

Si se utilizan el peso de la muestra y las diluciones señaladas en el cuadro se aplican las fórmulas siguientes:

% K_2O del abono = (A - a) F

ó

% K del abono = (A - a)F'

donde:

A = Peso, en c, de TPBK.

a = Peso, en g, del TPBK obtenido de la prueba en blanco.

F y F' = Los factores que sean apropiados para K_2O y K de las dos últimas columnas del cuadro 3.

Con peso de muestra y diluciones distintas a las del cuadro 3 la fórmula que se aplica es la siguiente:

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

ó

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

Donde:

f = Factor de conversión del TPBK en K_2O = 0,1314.

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

D = Factor de dilución.

M = Peso, en g, de la muestra objeto del análisis.

20.6. OBSERVACIONES

20.6.1. Si el filtrado tuviese una coloración oscura, extraer con la pipeta una alícuota que contenga como máximo 0,10 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.

20.6.2. En el caso de que el nitrógeno amoniacal esté ausente o sólo esté presente en pequeñas cantidades, no será necesario hervir durante quince minutos.

20.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE, de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 4.1.

24(a). MAGNESIO SOLUBLE EN AGUA
(Por absorción Atómica)

24(a).1. PRINCIPIO

Solubilización del magnesio contenido en una muestra por ebullición en agua y posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica.

Es aplicable exclusivamente a los abonos simples para los cuales el Anexo I A de la Directiva 76/116/CEE del Consejo establece la obligación de indicar el contenido en magnesio soluble en agua.

24(a).2. MATERIAL Y APARATOS

24(a).2.1. Espectrofotómetro de absorción atómica provisto de una lámpara de magnesio a una longitud de onda de 285,2 nm.

24(a).2.2. Pipetas de precisión de 5, 10, 20, 25 y 30 ml.

24(a).2.3. Matraces aforados de 100, 200, 500 y 1.000 ml.

24(a).3. REACTIVOS

24(a).3.1. Agua destilada o desmineralizada de calidad equivalente.

24(a).3.2. Solución de ácido clorhídrico aproximadamente 1 N.

24(a).3.3. Solución de ácido clorhídrico 0,5 N.

24(a).3.4. Solución patrón de magnesio.

Pesar 1,013 g de sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4.7H_2O$) e introducirlo en un matraz aforado de 100 ml. Disolver en la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (24(a).3.3) y completar el volumen con la misma solución de ácido.

Esta solución contiene 1 mg de magnesio (Mg) en 1 ml.

También se puede preparar pesando 1,658 g de óxido de magnesio calcinado previamente a 600 °C durante 2 h e introduciéndolo en un vaso que contenga 100 ml de agua y 120 ml aproximadamente de solución de ácido clorhídrico 1 N (24(a).3.2). Después de disolverlo trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml, completar el volumen con agua y homogeneizar. Esta solución contiene 1 mg de magnesio (Mg) en 1 ml.

24(a).3.5. Solución de cloruro de estroncio.

Disolver 75 g de cloruro de estroncio ($SrCl_2.6H_2O$) en una solución de ácido clorhídrico 0,5 N (24(a).3.3) y completar hasta 500 ml con la misma solución ácida.

24(a).4. PROCEDIMIENTO

24(a).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

24(a).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de la muestra previamente preparada y ponerla en un matraz aforado de 500 ml. Añadir aproximadamente 300 ml de agua.

Hervir durante media hora. Enfriar, completar el volumen con agua, homogeneizar y filtrar.

24(a).4.3. Preparación de la solución de prueba.

24(a).4.3.1. Si el abono tiene un contenido declarado de magnesio (MgO) superior al 10%, extraer con la

pipeta (24(a).2.2) 25 ml del filtrado (24(a)-.4.2), colocarlos en un matraz aforado de 100 ml, completar el volumen con agua destilada y homogeneizar.

24(a).4.3.2. Con ayuda de una pipeta (24(a).2.2) extraer 10 ml del filtrado (24(a).4.2) ó de la solución del filtrado diluída (24(a).4.3.1), colocarlos en un matraz aforado de 200 ml y completar el volumen con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (24(a).3.3).

24(a).4.3.3. Diluir la solución anterior (24(a).4.3.2) con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (24(a).3.3) de forma que se obtenga una concentración comprendida en el campo de lectura óptimo del espectrofotómetro. La solución final debe contener 10% v/v de solución de cloruro de estroncio (24(a).3.5).

24(a).4.4. 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.

24(a).4.5. Preparación de soluciones de contraste para la curva de calibración.

Diluir la solución patrón (24(a).3.4) con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N (24(a).3.3) y preparar una serie de por lo menos cinco soluciones de contraste de concentración creciente y comprendidas en el campo de lectura óptimo del espectrofotómetro. Las soluciones finales deben contener 10% (v/v) de solución de cloruro de estroncio (24(a).3.5).

24(a).4.6. Determinación.

Regular el espectrofotómetro (24(a).2.1) a una longitud de onda de 285,2 nm. Vaporizar sucesivamente las soluciones de contraste (24(a).4.5), la solución de prueba (24(a).4.3) y la solución de prueba en blanco (24(a).4.4). Repetir tres 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 absorbancias de cada una de las soluciones de contraste y en la abscisa las correspondientes concentraciones en magnesio expresadas en µg/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.

24(a).5. CALCULOS

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.

24(a).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 79/138/CEE de 14 de diciembre de 1978. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 39 de 14 de febrero de 1979. Método 5.3.

24(b). MAGNESIO TOTAL
(Por absorción Atómica)

24(b).1. PRINCIPIO

Solubilización del magnesio contenido en una muestra por ebullición en un ácido diluído y posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica.

Es aplicable 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.

24(b).2. MATERIAL Y APARATOS

24(b).2.1. Espectrofotómetro de absorción atómica.

Como en 24(a).2.1.

24(b).2.2. Ver 24(a).2.2 y siguientes.

24(b).3. REACTIVOS

24(b).3.1. Agua destilada o desmineralizada de calidad equivalente.

24(b).3.2. Solución de ácido clorhídrico (1:1). Un volumen de ácido clorhídrico (d = 1,18) más un volumen de agua.

24(b).3.3. Solución de ácido clorhídrico aproximadamente 1 N.

24(b).3.4. Solución de ácido clorhídrico 0,5 N.

24(b).3.5. Solución patrón de magnesio.

Ver 24(a).3.4.

24(b).3.6. Solución de cloruro de estroncio.

Ver 24(a).3.5.

24(b).4. PROCEDIMIENTO

24(b).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

24(b).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de la muestra previamente preparada y ponerla en un matraz aforado de 500 ml.

Añadir aproximadamente 200 ml de agua y 20 ml de solución de ácido clorhídrico (24(b).3.2). Llevar a ebullición y mantener ésta durante media hora. A continuación dejar enfriar, enrasar con agua, homogeneizar y filtrar.

24(b).4.3. Preparación de la solución de prueba.

Como en 24(a).4.3.

24(b).4.4. Preparación de la prueba en blanco.

Como en 24(a).4.4.

24(b).4.5. Preparación de soluciones de contraste para la curva de calibración.

Como en 24(a).4.5.

24(b).4.6. Determinación.

Como en 24(a).4.6.

24(b).5. CALCULOS

Como en 24(a).4.5.

24(b).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 79/138/CEE de 14 de diciembre de 1978. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 39 de 14 de febrero de 1979. Método nº 5.4.

24(c). MAGNESIO SOLUBLE EN AGUA
(Volumetría con EDTA).

24(c).1. PRINCIPIO

Solubilización del magnesio en agua hirviendo.

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

Segunda valoración con EDTA de Ca en presencia de calceína o de ácido calconcarbónico.

Determinación del magnesio por diferencia.

Se aplica exclusivamente a los abonos simples para los que el anexo I A de la Directiva 76/116/CEE del Consejo prevee la indicación del magnesio soluble en agua.

24(c).2. MATERIAL Y APARATOS

24(c).2.1. Agitador magnético o mecánico.

24(c).2.2. pH-metro.

24(c).2.3. Matraces aforados de 500 ml.

24(c).2.4. Vasos de precipitado de 300 ml.

24(c).3. REACTIVOS

24(c).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

24(c).3.2. Solución patrón de magnesio 0,05 M.

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 1 N. Una vez disuelto, trasvasar a un matraz aforado de 1l, enrasar con agua y homogeneizar.

Comprobar por gravimetría con fosfato el factor de la solución.

Esta solución debe contener 1,216 mg de Mg (2,016 mg de MgO) en 1 ml.

24(c).3.3. Solución 0,05 M de EDTA.

Pesar 18,61 g de sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético ($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8.2H_2O$),ponerla en un vaso de precipitado de 1000 ml y disolver en 600 a 800 ml de agua. Trasvasar la solución a un matraz aforado de 1 l. Completar el volumen y homogeneizar. Comprobar esta solución con la solución (24(a).3.2), tomando 20 ml de esta última y valorándola siguiendo la técnica analítica descrita en (24(c).4.4.1).

Esta solución EDTA debe corresponder a 1,216 mg de Mg ó a 2,016 mg de MgO y a 2,004 mg de Ca ó a 2,804 mg de CaO (ver número 24(c).6.1 y 24(c).6.2) en 1 ml.

24(c).3.4. Solución patrón de calcio 0,05 M.

Pesar 5,004 g de carbonato de calcio p.a. seco y colocarlo en un vaso de precipitado con 100 ml de agua. Añadir progresivamente mientras se agita 120 ml de ácido clorhídrico 1 M.

Llevar a ebullición para eliminar el anhidrido carbónico, enfriar, trasvasar a un matraz aforado de 1 l, enrasar con agua y homogeneizar. Comprobar la correspondencia de esta solución con la solución (24(c).3.3), siguiendo la técnica analítica descrita en el número (24(c).4.4.2).

Esta solución debe contener 2,004 mg de Ca (2,804 mg de CaO) en 1 ml y corresponder a 1 ml de solución EDTA 0,05 M.

24(c).3.5. Indicador de 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 vira de verde a naranja. Debe valorarse hasta obtener un naranja sin reflejos verdes.

24(c).3.6. Indicador ácido calconcarbónico. Disolver 400 mg de ácido calconcarbónico en 100 ml de metanol. Utilizar tres gotas de esta solución. El indicador vira de rojo a azul. Debe valorarse hasta obtener un azul sin reflejos rojos.

24(c).3.7. 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 ml de trietanolamina. Utilizar tres gotas de esta solución. Este indicador vira de rojo a azul y se debe valorar hasta que se obtenga un azul sin reflejos rojos. Solo vira en presencia de magnesio. Si es necesario, añadir 0,1 ml de solución patrón (24(c).3.2).

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

24(c).3.8. Cianuro de potasio para análisis.

Solución acuosa de KCN al 2%.

24(c).3.9. Solución de hidróxido de potasio y de cianuro de potasio.

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

24(c).3.10. Solución tampón a 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. Comprobar con regularidad el pH de esta solución.

24(c).4. PROCEDIMIENTO

24(c).4.1. Preparación de la muestra.

Ver método Nº 2.

24(c).4.2. Preparación de la dilución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de muestra previamente preparada e introducirla en un matraz aforado de 500 ml.

Añadir aproximadamente 300 ml de agua. Hervir durante media hora. Enfriar, completar el volumen, homogeneizar y filtrar.

24(c).4.3. Prueba de control.

Efectuar una determinación sobre alícuotas de las soluciones (24(c).3.2) y (24(c).3.4), de tal forma que se tenga una relación Ca/Mg igual a la de la muestra.

A tal efecto, tomar (a) ml de la solución patrón (24(c).3.4) y ((b) - (a)) de la solución patrón (24(c).3.2).

(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 es correcta sólo cuando las soluciones de calcio y magnesio y la solución EDTA sean exactamente equivalentes. En caso contrario es necesario efectuar las correcciones apropiadas.

24(c).4.4. Determinación.

24(c).4.4.1. Valoración en presencia de negro de eriocromo T.

Tomar con pipeta una parte alícuota de la solución preparada para el análisis (ver cuadro 4) e introducirla en un vaso de precipitado de 300 ml, diluír con agua hasta 100 ml aproximadamente. Añadir 5 ml de solución reguladora (24(c).3.10). El pH medido en el pH-metro debe ser 10,5 ± 0,1. Añadir 2 ml de solución de cianuro de potasio (24(c).3.8) y tres gotas de indicador negro de eriocromo (24(c).3.7). Agitar moderadamente y valorar con la solución EDTA (24(c).3.3) (ver observaciones). Siendo (b) el número de ml de solución EDTA 0,05 M gastados.

24(c).4.4.2. Valoración en presencia de calceína o de ácido calconcarbónico.

Tomar con 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. Diluír con agua hasta 100 ml. Añadir 10 ml de solución KOH, KCN (24(c).3.9) y el indicador (24(c).3.5 ó 24(c).-3.6). Agitar moderadamente y valorar con la solución EDTA (24(c).3.2) (ver observaciones). Siendo (a) el número de ml de solución de EDTA 0,05 M gastados.

Cuadro nº 4

Alícuota que se toman para la valoración

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

1. Para todos estos abonos, el peso de muestra es de 5 g y el volumen total de la solución objeto del análisis de 500 ml.

2. En la valoración con negro de eriocromo T, no deben utilizarse más de 25 ml de solución EDTA, pues en ese caso sería necesario reducir el volumen de la alícuota extraída.

Por el contrario, siempre es posible aumentar el volumen de la alícuota si fuese necesario.

24(c).5. CALCULOS

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

ó

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

Si la concentración de la solución de EDTA es exactamente 0,05 M: D = 0,2016 y T' = 0,1216, siendo M el peso expresado en gramos de la muestra presente en la alícuota tomada (ver cuadro 4).

24(c).6. OBSERVACIONES

24(c).6.1. La relación estequiométrica EDTA metal en los análisis complexométricos es 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 son molares y no normales.

24(c).6.2. Los indicadores complexométricos son a menudo sensibles a la acción del aire, y las distintas soluciones pueden llegar a decolorarse durante la valoración. En estos casos, deben añadirse una o dos gotas del indicador. Este efecto se observa especialmente cuando se han utilizado el ácido calconcarbónico o el negro de eriocromo.

24(c).6.3. 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 deben añadirse lentamente y debe comprobarse que no se haya sobrepasado el viraje añadiendo una gota de solución 0,05 M de magnesio (24(c).3.2) o de calcio (24(c).3.4).
Este es concretamente el caso del complejo eriocromo-magnesio.

24(c).6.4. El viraje del indicador no debe observarse de arriba a abajo, sino horizontalmente a través de la solución, debiendo colocar el vaso de precipitado en un lugar bien iluminado y sobre un fondo blanco.
También puede observarse fácilmente el viraje colocando el vaso de precipitado sobre un cristal esmerilado iluminado desde abajo (lámpara de 25 W).

24(c).6.5. La realización de este análisis exige una cierta experiencia por parte del analista, experiencia que debe adquirirse, entre otros procedimientos, observando los cambios de color con las soluciones patrón (24(c).3.2.) y (24(c).3.4).
Es aconsejable que las determinaciones las efectúe siempre la misma persona.

24(c).6.6. 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 (24(c).3.2) y (24(c).3.4).

24(c).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método nº 5.1.

24(d). MAGNESIO TOTAL
(Volumetría con EDTA)

24(d).1. PRINCIPIO

Solubilización por ebullición en un ácido diluído del magnesio contenído en una muestra.
Primera valoración con EDTA de Ca y Mg en presencia de negro de eriocromo T.
Segunda valoración con EDTA de Ca en presencia de calceína o de ácido calconcarbónico.
Determinación del magnesio por diferencia.
Es aplicable 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.

24(d).2. MATERIAL Y APARATOS

24(d).2.1. Agitador magnético o mecánico.
24(d).2.2. pH-metro.
24(d).2.3. Matraces aforados de 500 y 1.000 ml.
24(d).2.4. Vasos de precipitado de 300 ml.

24(d).3. REACTIVOS

24(d).3.1. Agua destilada o desmineralizada.
24(d).3.2. Solución patrón de magnesio 0,05 M.
Como en 24(c).3.2.
24(d).3.3. Solución 0,05 M de EDTA.
Como en 24(c).3.3.
24(d).3.4. Solución patrón de calcio 0,05 M.
Como en 24(c).3.4.
24(d).3.5. Indicador de calceína.
Como en 24(c).3.5.
24(d).3.6. Indicador ácido calcóncarbónico.
Como en 24(c).3.6.
24(d).3.7. Indicador negro eriocromo T.
Como en 24(c).3.7.
24(d).3.8. Cianuro de potasio para análisis.
Como en 24(c).3.8.
24(d).3.9. Solución de hidróxido de potasio y de cianuro de potasio.
Como en 24(c).3.9.
24(d).3.10. Solución tampón a 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.
24(d).3.11. Acido clorhídrico diluído (1:1).
Un volumen de ácido clorhídrico (d = 1,18) más un volumen de agua.
24(d).3.12. Solución de hidróxido de sodio 5 N.

24(d).4. PROCEDIMIENTO

24(d).4.1. Preparación de la muestra.
Ver método Nº 2.
24(d).4.2. Preparación de la disolución.
Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de la muestra previamente preparada y ponerla en un matraz aforado de 500 ml.
Añadir aproximadamente 200 ml de agua y 20 ml de ácido clorhídrico (24(d).3.11). Hervir durante media hora. Enfriar, completar el columen con agua, homogeneizar y filtrar.
24(d).4.3. Prueba de control.
Como en 24(c).4.3.
24(d).4.4. Determinación
24(d).4.4.1. Valoración en presencia de negro de eriocromo T.
Sirviéndose de una pipeta, transferir 50 ml de la solución que haya de analizarse (ver 24(d).6.1.) e introducirla en un vaso de 300 ml. Neutralizar con el pH-metro el ácido excedente con la solución de hidróxido de sodio 5 N (24(d).3.12). Diluír con agua hasta 100 ml. Añadir 5 ml de solución patrón (24(d).3.10).
El pH medido en el pH-metro debe ser 10,5 ± 0,1. Añadir 2 ml de solución de cianuro de potasio (24(d).3.8) y 3 gotas de indicador negro de eriocromo (24(d).3.7). Valorar con una solución de EDTA (24(d).3.3), mientras se agita con moderación sirviéndose del agitador (24(d)-.2.1) (ver 24(d).6.2).
Siendo "b" el número de ml de solución de EDTA 0,05 molar empleados en la valoración.

24(d).4.4.2. Valoración en presencia de calceína o de ácido clacóncarbónico.
Extraer con 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 5 N (24(d).3.12). Diluir con agua hasta unos 100 ml. Añadir 10 ml de la solución KOH, KCN (24(d).3.9) y el indicador (24(d).3.5) ó (24(d).3.6). Valorar con una solución de EDTA (24(d).3.3.) mientras se agita con moderación sirviéndose del agitador (24(d)-.2.1) (Ver observaciones).
Siendo "a" el número de ml de solución EDTA 0,05 M empleados en la valoración.

24(d).5. CALCULOS

El resultado se expresa en porcentaje de MgO ó Mg.

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

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

Si el valor de la solución 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.

24(d).6. OBSERVACIONES

24(d).6.1. En la valoración con negro de eriocromo T no deben utilizarse más de 25 ml de solución EDTA pues en ese caso hay que reducir el volumen de la alícuota extraida. Por el contrario, el volumen de esta última puede aumentarse siempre que sea necesario.

24(d).6.2. Ver 24(c).6.1. y siguientes.

24(d).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 79/138/CEE de 14 de diciembre de 1978. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 39 de 14 de febrero de 1979. Método nº 5.2.

28(a). CLORO

28(a).1. PRINCIPIO

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

Es aplicable a todos los abonos que no tengan materia orgánica.

28(a).2. MATERIAL Y APARATOS

28(a).2.1. Agitador rotatorio regulado a una velocidad de 35 a 40 revoluciones por minuto.

28(a).2.2. Dos buretas de precisión.

28(a).2.3. Un matraz aforado de 500 ml.

28(a).2.4. Erlenmeyer de 250 ml.

28(a).3. REACTIVOS

28(a).3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de cloruros.

28(a).3.2. Nitrobenceno p.a.

28(a).3.3. Acido nítrico 10 N.

28(a).3.4. Solución indicadora: Disolver 40 g de sulfato férrico-amónico ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2(SO_4) \cdot 24H_2O$) en agua y completar hasta 1000 ml.

28(a).3.5. Solución valorada de nitrato de plata 0,1 N.

28(a).3.6. Solución valorada de sulfocianuro de amonio 0,1 N:

Como esta sal es higroscópica y no puede desecarse sin peligro de que se descomponga, se aconseja pesar 9 g aproximadamente, disolverlos en agua y completar el volumen hasta 1000 ml. Ajustar la concentración a 0,1 N por medio de valoraciones con la solución de nitrato de plata 0,1 N.

28(a).4. PROCEDIMIENTO

28(a).4.1. Preparación de la muestra.

(Ver método 2).

28(a).4.2. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 5 g de la muestra e introducirla en un matraz aforado de 500 ml y añadir 450 ml de agua. Agitar durante media hora (28(a).2.1), completar el volumen con agua destilada, homogeneizar y filtrar en un vaso de precipitado.

28(a).4.3. 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 (0,50 g) ó 100 ml (1 g). Si la cantidad extraida es inferior a 50 ml, completar el volumen hasta 50 ml con agua destilada. Añadir 5 ml de ácido nítrico 10 N (28(a).3.3), 20 ml de solución indicadora (28(a).3.4) y dos gotas de solución valorada de sulfocianuro de amonio (este último reactivo se extrae con una bureta previamente ajustada a cero).

Con otra bureta, añadir a continuación solución valorada de nitrato de plata (28(a).3.5) hasta que haya un exceso de 2 a 5 ml. Añadir 5 ml de nitrobenzeno ó 5 ml de éter etílico (28(b).3.1) y agitar bien para aglutinar el precipitado. Valorar el exceso de nitrato de plata con el sulfocianuro de amonio 0,1 N (28(b).3.6) hasta que aparezca un color amarillo-pardo que persista después de una ligera agitación. 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.

28(a).4.4. Prueba en blanco.

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

28(a).4.5. Prueba control.

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

28(a).5. CALCULOS

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:

$$Cl\% = \frac{0,003546 \times (V_1 - V_2) - (V_3 - V_4) \times 100}{M}$$

Siendo:

V_1 = Volumen, en ml, de nitrato de plata 0,1 N, añadidos a la muestra.

V_2 = Volumen, en ml, de nitrato de plata 0,1 N, añadidos a la prueba en blanco.

V_3 = Volumen, en ml, de sulfocianuro de amonio 0,1 N, empleados en la valoración de la muestra.

V_4 = Volumen, en ml, de sulfocianuro de amonio 0,1 N, empleado en la prueba en blanco.

M = Peso, en g, de la materia contenida en la alícuota extraída (28(a).4.3).

28(a).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 77/535/CEE de 22 de junio de 1977. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 213 de 22 de agosto de 1977. Método 6.

28(b). CLORO (EN FORMA DE ION CLORURO)

28(b).1. PRINCIPIO

Los cloruros disueltos en agua se determinan por valoración potenciométrica con una disolución de nitrato de plata en medio ácido.

Es aplicable a los abonos simples a base de nitrato de amonio con alto contenido en nitrógeno, para determinar su contenido en cloro (en forma de ión cloruro).

28(b).2. MATERIAL Y APARATOS

28(b).2.1. Potenciómetro con electrodo indicador de plata y electrodo de calomelanos, sensibilidad 2 mV, potencial desde -500 hasta +500 mV.

28(b).2.2. Un puente con solución saturada de nitrato de potasio conectado al electrodo de calomelanos (28(b).2.1) equipado con tapones porosos en los extremos. Si se utilizan electrodos de plata y de sulfato de mercurio no es necesario el puente.

28(b).2.3. Agitador magnético, con imán cubierto de teflón.

28(b).2.4. Microbureta de punta fina, graduada en 0,01 ml.

28(b).3. REACTIVOS

28(b).3.1. Agua destilada o desmineralizada exenta de cloruros.

28(b).3.2. Acetona.

28(b).3.3. Acido nítrico concentrado (densidad a 20 °C = 1,40 g/ml).

28(b).3.4. Solución patrón de nitrato de plata 0,1 M. Conservar esta solución en frasco topacio.

28(b).3.5. Solución patrón de nitrato de plata 0,004 M. Se prepara en el momento del empleo.

28(b).3.6. Solución patrón de referencia de cloruro de potasio 0,1 M. Pesar, con aproximación de 0,1 mg, 3,7276 g de cloruro de potasio p.a. previamente desecado durante una hora en la estufa a 130 °C y enfriarlo a temperatura ambiente en un desecador.

Disolver con un poco de agua, después trasvasar cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 500 ml. Completar el volumen y homogeneizar.

28(b).3.7. Solución patrón de referencia de cloruro de potasio 0,004 M. Se prepara en el momento del empleo.

28(b).4. PROCEDIMIENTO

28(b).4.1. Valoración de la solución de nitrato de plata.

Tomar 5 ml y 10 ml de la solución patrón de referencia de cloruro de potasio (28(b).3.7). Verter estas dos cantidades en sendos vasos de precipitado de 250 ml. Valorar el contenido de cada vaso según se explica a continuación.

Añadir al vaso 5 ml de la solución de ácido nítrico (28(b).3.3), 120 ml de acetona (28(b).3.2) y la cantidad necesaria de agua para tener un volumen total de unos 150 ml. Introducir el imán del agitador en el vaso y poner en marcha el agitador.

Sumergir el electrodo de plata y el extremo libre del puente (28(b).2.2) en la solución, conectar los electrodos al potenciómetro (28(b).2.1) y, tras haber comprobado el cero del aparato, anotar el valor del potencial de partida. Valorar con la microbureta (28(b).2.4) añadiendo al principio 4 ó 9 ml respectivamente de la solución de nitrato de plata correspondiente a la solución patrón de referencia de cloruro de potasio. A continuación proseguir la adición en fracciones de 0,1 ml cuando se trata de las soluciones 0,004 M y de 0,05 ml para las soluciones 0,1 M.

Esperar a que el potencial se estabilice tras cada adición de solución. Anotar en las dos primeras columnas de un cuadro los volúmenes añadidos, así como los correspondientes valores del potencial.

En una tercera columna del cuadro anotar los incrementos sucesivos (ΔE) del potencial E. En la cuarta columna anotar las diferencias ($\Delta_2 E$) positivas o negativas entre los incrementos del potencial ($\Delta_1 E$).

El final de la valoración corresponde a la adición de la fracción 0,1 ml ó de 0,05 ml (V_1) de la solución de nitrato de plata que dé el máximo valor a $\Delta_1 E$. Para calcular el volumen exacto (Veq) de la solución de nitrato de plata que corresponde al final de la reacción, emplear la fórmula siguiente:

$$Veq = V_0 + \left(V_1 \times \frac{b}{B}\right)$$

Donde:

V_0 = Volumen total, en ml, de la solución de nitrato de plata inmediatamente inferior al volumen que ha dado el máximo valor de $\Delta_1 E$.

V_1 = Volumen, en ml, de la última adición de nitrato de plata (0,1 ó 0,5 ml).

b = Ultimo valor positivo de $\Delta_2 E$.

B = Suma de los valores absolutos del último valor positivo de $\Delta_2 E$ y del primer valor negativo de $\Delta_2 E$ (ver Ejemplo, tabla 1).

Volumen de la solución de nitrato de plata V	Potencial E	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
ml	mV		
4,80	176	35	+37
4,90	211	72	-49
5,00	283	23	-10
5,10	306	13	
5,20	319		
Veq 4,9 + 0,1 X $\frac{37}{37 + 49}$ = 4,943			

28(b).4.2. Determinación.

Pesar, con aproximación de 0,01 g, de 10 a 20 g de la muestra. Trasvasarlos cuantitativamente a un vaso de precipitado de 250 ml. Añadir 20 ml de agua, 5 ml de la solución de ácido nítrico (28(b).3.3), 120 ml de acetona (28(b).3.2) y la cantidad necesaria de agua para obtener un volumen total de unos 150 ml.

Introducir el imán (28(b).2.3) en el vaso; colocar éste en el agitador y ponerlo en marcha. Sumergir el electrodo de plata (28(b).2.1) así como el extremo libre del puente (28(b).2.2) en la solución, conectar los electrodos al potenciómetro (28(b).2.1).

Una vez comprobado el cero del aparato, anotar el valor del potencial de partida. Valorar con la solución de nitrato de plata añadiendo fracciones de 0,1 ml con la microbureta (28(b).2.4). Despues de cada adición hay que esperar la estabilización del potencial.

Continuar la valoración como se indica en (28(b).4.1) a partir del cuarto párrafo: "Anotar en las dos primeras columnas de un cuadro los volúmenes añadidos, así como los correspondientes valores del potencial".

28(b).4.3. Prueba en blanco.

Hacer una prueba en blanco, que se tendrá en cuenta en el cálculo del resultado final.

El resultado V_4 de la prueba en blanco viene dado en ml por la siguiente fórmula:

$$V_4 = {}^{2V_3} - V_2$$

Donde:

V_2 = Valor, en ml, del volumen exacto (Veq) de la solución de nitrato de plata correspondiente a la valoración de los 10 ml de la solución patrón de referencia de cloruro de potasio utilizado.

V_3 = Valor, en ml, exacto (Veq) de la solución de nitrato de plata correspondiente a la valoración de los 5 ml de la solución patrón de referencia de cloruro de potasio utilizado.

28(b).4.4. Prueba de control.

La prueba en blanco puede servir al mismo tiempo para comprobar el buen funcionamiento del aparato y la correcta ejecución de la técnica analítica.

28(b).5. CALCULOS

Expresar los resultados del análisis en tanto por ciento de cloro contenido en la muestra tal como se ha recibido para el análisis. Calcular el tanto por ciento de cloro (Cl) mediante la fórmula siguiente:

$$Cl\ \% = \frac{0{,}03545 \times T\ (V5 - V4) \times 100}{m}$$

Donde:

T = Molaridad de la solución de nitrato de plata empleada.

V_4 = Resultado, en ml, de la prueba en blanco (28(b).4.3).

V_5 = Valor, em ml, del Veq correspondiente a la determinación (28(b).4.2).

m = Peso, en g, de la muestra.

28(b).6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 9 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 6. Anexo II.

30(b). COBRE

30(b).1. PRINCIPIO

La muestra se disuelve en ácido clorhídrico y se determina el contenido en cobre por espectrofotometría de absorción atómica.

Este método es aplicable a los abonos a base de nitrato de amonio con alto contenido en nitrógeno.

30(b).2. MATERIAL Y APARATOS

30(b).2.1. Espectrofotómetro de absorción atómica con lámpara de cobre (324,8 nm).

30(b).3. REACTIVOS

30(b).3.1. Agua destilada o desmineralizada.

30(b).3.2. Acido clorhídrico (densidad a 20 °C = 1,18 g/ml) p.a.

30(b).3.3. Acido clorhídrico, solución 6 M.

30(b).3.4. Acido clorhídrico, solución 0,5 M.

30(b).3.5. Nitrato de amonio p.a.

30(b).3.6. Agua oxigenada al 30%.

30(b).3.7. Solución patrón de cobre: Pesar, con aproximación de 1 mg, 1 g de cobre puro y disolverlo en 25 ml de la solución de ácido clorhídrico 6 M (30(b).3.3); añadir poco a poco 5 ml de agua oxigenada (30(b).3.6), después diluir a 1 l con agua.

1 ml de esta solución contiene 1 mg de cobre (Cu).

30(b).3.8. Solución diluida de cobre: Diluir 10 ml de la solución patrón (30(b).3.7.) a 100 ml con agua, diluir 10 ml de la solución resultante a 100 ml con agua.

1 ml de la dilución final contiene 0,01 mg de cobre (Cu). Preparar esta solución en el momento de usarla.

30(b).4. PROCEDIMIENTO

30(b).4.1. Preparación de la disolución.

Pesar, con aproximación de 1 mg, 25 g de la muestra. Introducirlos en un vaso de precipitado de 400 ml. Añadir con precaución 20 ml de ácido clorhídrico (30(b).3.2) (es posible que haya una reacción bastante fuerte debido a la formación de dióxido de carbono).

En caso necesario, añadir más ácido clorhídrico. Una vez que haya cesado la efervescencia, evaporar a sequedad en un baño de vapor, agitando de vez en cuando con una varilla de vidrio. Añadir 15 ml de la solución de ácido clorhídrico 6 M (30(b).3.3) y 120 ml de agua. Agitar con la varilla de vidrio, conviene dejarla en el vaso, y tapar éste con un vidrio de reloj. Hervir suavemente hasta que la disolución sea completa y enfriar.

Trasvasar cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 250 ml, lavando el vaso primero con 5 ml de ácido clorhídrico 6 M (30(b).3.3), y después dos veces con 5 ml de agua hirviendo. completar el volumen con ácido clorhídrico 0,5 M (30(b).3.4) y homogeneizar.

Filtrar con un papel de filtro exento de cobre (Whatman 541 o equivalente), despreciando los 50 primeros ml.

30(b).4.2. Preparación de la disolución de la muestra y de la prueba en blanco.

Preparar una prueba en blanco en la que solo falte la muestra y tenerla en cuenta en el cálculo del resultado final.

Diluir la disolución de la muestra (30(b).4.1) con ácido clorhídrico 0,5 M (30(b).3.4) hasta obtener una concentración de cobre que esté en la zona óptima de medida del espectrofotómetro. Normalmente no es necesaria ninguna dilución.

30(b).4.3. Preparación de las soluciones de calibrado.

Mediante dilución de la solución patrón (30(b).3.7) con solución de ácido clorhídrico 0,5 M, preparar al menos cinco soluciones para la curva de calibrado correspondientes a la zona óptima de medida del espectrofotómetro (De 0 hasta 5,0 mg/l de Cu). Antes de enrasar, añadir a cada solución nitrato de amonio (30(b).3.5) para obtener una concentración final de 100 mg por ml.

30(b).4.4. Medida.

Ajustar el espectrofotómetro (30(b).2.1) a una longitud de onda de 324,8 nm, utilizando llama oxidante aire-acetileno.

Efectuar por triplicado las lecturas de las soluciones de calibrado (30(b).4.3), la solución de la muestra y la prueba en blanco, tomando la precaución de lavar a fondo el aparato con agua destilada en cada medida. Trazar la curva de calibrado llevando las absorbancias medias a ordenadas y las concentraciones correspondientes de cobre en mg/ml a abcisas.

Determinar la concentración de cobre en la disolución de la muestra y en la disolución de la prueba en blanco, utilizando la curva de calibrado.

30(b).5. CALCULOS

Calcular el contenido de cobre teniendo en cuenta el peso de la muestra, las diluciones efectuadas a lo largo del análisis y el valor de la prueba en blanco. Expresar el resultado en mg de Cu por kg de muestra.

30(b).6. OBSERVACIONES

30(b).6.1 De acuerdo con el punto 6 del Anexo I de la Directiva del Consejo 80/876/C.E.E., el contenido de cobre no podrá sobrepasar 10 mg/kg.

30(b).7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 7. Añexos I y II.

38. pH

38.1. PRINCIPIO

Medida del pH en una solución de nitrato de amonio por medio de un pH-metro. Aplicable a los abonos a base de nitrato de amonio con alto contenido en nitrógeno.

38.2. MATERIAL Y APARATOS

38.2.1. pH-metro, con electrodos de vridrio y calomelanos, con una senbilidad de 0,05 unidades de pH.

38.3. REACTIVOS

38.3.1. Agua destilada o desmineralizada, exenta de dióxido de carbono.

38.3.2. Solución tampón, pH 6,88 a 20 °C.

Disolver 3,4 (± 0,01) g de dihidrógeno-fosfato de potasio ($K H_2 P O_4$) en unos 400 ml de agua. A continuación, disolver 3,55 (± 0,01)g de monohidrógeno-fosfato de sodio ($Na_2 H P O_4$) en unos 400 ml de agua. Trasvasar cuantitativamente las dos soluciones a un matraz aforado de 1.000 ml; completar el volumen y homogeneizar.

Conservar esta solución en un recipiente hermético.

38.3.3. Solución tampón, pH 4,00 a 20 °C.

Disolver 10,21 (± 0,01) g de ftalato ácido de potasio ($K H C_4 O_4 H_4$) en agua. Trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1.000 ml; enrasar y homogeneizar.

Conservar esta solución en un recipiente hermético.

38.3.4. También se pueden utilizar las soluciones de pH standard disponibles en el comercio.

38.4. PROCEDIMIENTO

38.4.1. Calibrado del pH-metro.

Calibrar el pH-metro (38.2.1) a 20 ° ± 1 °C, empleando las soluciones tampón (38.3.2), (38.3.3) ó (38.3.4).

Hacer pasar una corriente lenta de nitrógeno sobre la superficie de la solución durante el análisis.

38.4.2. Determinación.

Pesar 10 (± 0,01) g de muestra, ponerlos en un vaso de precipitado de 250 ml y añadir 100 ml de agua. Eliminar las fracciones insolubles por filtrado, decantación o centrifugación del líquido. Medir el pH de la solución transparente a una temperatura de 20 °C ± 1 °C, siguiendo la misma técnica empleada para el calibrado del pH-metro.

38.5. CALCULOS

Expresar los resultados en unidades de pH, con aproximación de 0,1 unidades, indicando la temperatura a la que se han efectuado las lecturas.

38.6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 4. Anexo II.

39(a). CICLOS TERMICOS

39(a).1. PRINCIPIO

Pasar la muestra de la temperatura ambiente a 50 °C y mantenerla a esta temperatura durante dos horas (fase de 50 °C). A continuación se enfría a 25 °C y se mantiene a esta temperatura durante dos horas (fase de 25 °C).

El conjunto de dos fases sucesivas de 50 °C y 25 °C constituye un ciclo térmico. Después de haber experimentado dos ciclos térmicos, la muestra se conserva a una temperatura de 20 ± 3 °C con vistas a la determinación de la retención de aceite. Este método es aplicable a los abonos simples a base de nitrato amónico y alto contenido en nitrógeno, contemplados en el Anexo I de la Directiva 80/876/CEE del Consejo, como análisis previo a la determinación de la retención de aceite del abono.

39(a).2. MATERIAL Y APARATOS

39(a).2.1. Baños de agua con termostato a 25 (± 1)°C y 50 (± 1) °C respectivamente.

39(a).2.2. Erlenmeyer de 150 ml.

39(a).3. PROCEDIMIENTO

Introducir 70 (± 5) g de cada muestra en un erlenmeyer y taparlos. Cada dos horas, transferir los matraces del baño de agua a 50 °C al baño de agua a 25 °C y a la inversa.

Mantener el agua de cada baño a temperatura constante y conseguir un movimiento continuo agitando rápidamente de manera que el nivel de agua sobrepase al de la muestra. Proteger el tapón contra la condensación mediante una funda de goma-espuma.

39(a).4. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 1. Anexo II.

39(b). CICLOS TERMICOS

39(b).1. PRINCIPIO

Poner la muestra en un recipiente hermético y calentar desde temperatura ambiente hasta 50 °C, manteniendo esta temperatura durante una hora (fase de 50 °C). A continuación enfriar la muestra hasta alcanzar los 25 °C y mantener a esta temperatura durante una hora (fase de 25 °C). El conjunto de dos fases sucesivas de 50 °C y 25 °C constituye un ciclo térmico. Después de haber experimentado cinco ciclos térmicos conservar la muestra a una temperatura de 20 ± 3 °C en espera de la prueba de detonabilidad.

Este método es aplicable a los abonos simples a base de nitrato amónico y alto contenido en nitrógeno, contemplados en el Anexo II de la Directiva 80/876/CEE del Consejo, como proceso previo a la prueba de detonabilidad.

39(b).2. MATERIAL Y APARATOS

39(b).2.1. Baño de agua con termostato entre 20 y 51 °C y una capacidad de enfriamiento y calentamiento de 10 °C por hora como mínimo, o dos baños de agua, uno con termostato a 20 °C y el otro a 51 °C. El agua de los baños estará en continua agitación, y el volumen debe ser el necesario para que quede asegurada la buena circulación del agua.

39(b).2.2. Recipiente de acero inoxidable, totalmente hermético y provisto de un termopar en su centro. La anchura exterior es de 45 (± 2) mm y la pared tiene un espesor de 1,5 mm (ver figura 1).

La altura y la longitud del recipiente pueden elegirse en función de las dimensiones del baño de agua, por ejemplo 600 mm de largo, 400 mm de alto.

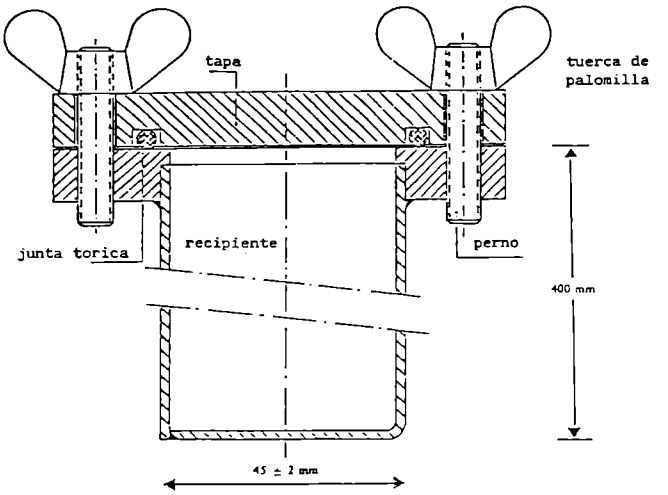


Figura 1

39(b).3. PROCEDIMIENTO

Introducir en el recipiente la cantidad de abono haya alcanzado los 50° C, enfriar el agua. Una hora después de que la temperatura en el centro del abono haya alcanzado 25° C, calentar el agua para empezar el segundo ciclo. En el caso de dos baños de agua, transferir el recipiente al otro baño tras cada periodo de enfriamiento.

39(b).4. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 1. Anexo II.

40. RETENCION DE ACEITE

40.1. PRINCIPIO

Sumergir la muestra totalmente en gasóleo durante un tiempo determinado y dejar escurrir el exceso de gasóleo en condiciones determinadas. A continuación medir el aumento de peso de la muestra. Se entiende por retención de aceite de un abono la cantidad de aceite retenida por el mismo en unas condiciones operatorias definidas. Esta cantidad se expresa en tanto por ciento en peso.

Este método se aplica para determinar la retención de aceite de los abonos simples a base de nitrato amónico y alto contenido en nitrógeno. Es aplicable tanto a los abonos perlados como a los granulados que no contengan materias solubles en agua.

40.2. MATERIAL Y APARATOS

40.2.1. Balanza de 0,01 g de precisión.

40.2.2. Vasos de precipitado de 500 ml.

40.2.3. Embudo de plástico, a ser posible provisto de un reborde superior vertical cilíndrico, de unos 200 mm de diámetro.

40.2.4. Tamiz de laboratorio con abertura de malla de 0,5 mm que encaje en el embudo (40.2.3). Seleccionar el tamaño del tamiz y del embudo de manera que solo se superponga una pequeña cantidad de gránulos y el gasóleo pueda escurrir facilmente.

40.2.5. Papel de filtro de filtración rápida, plegado, suave y con un peso de 150 g/m^2.

40.2.6. Papel absorbente (calidad laboratorio).

40.3. REACTIVOS

40.3.1. Gasóleo.

Viscosidad máxima: 5 m Pa . s a 40 °C.

Densidad: 0,8 a 0,85 g/ml a 20 °C.

Contenido en azufre: ≤ 1% (m/m)

Cenizas: ≤ 0,1% (m/m).

40.4. PROCEDIMIENTO

40.4.1. Efectuar dos determinaciones en rápida sucesión sobre dos porciones diferentes de la misma muestra.

40.4.2. Retirar las partículas inferiores a 0,5 mm con el tamiz (40.2.4). Pesar, con aproximación de 10 mg, 50 g de la muestra en un vaso de precipitado.

Añadir el suficiente gasóleo (40.3.1) para recubrir totalmente los gránulos.

Agitar suavemente para garantizar la humedificación completa de la superficie de todos los gránulos. Recubrir con un vidrio de reloj y dejar en reposo durante 1 hora a 25 (± 2) °C.

40.4.3. Filtrar todo el contenido del vaso por el tamiz colocado sobre el embudo. Dejar reposar la parte retenida en el tamiz durante una hora, para que escurra la mayor parte posible de gasóleo.

40.4.4. Poner dos hojas de papel de filtro (40.2.5) de 500 x 500 mm una sobre otra sobre una superficie lisa. Doblar los cuatro bordes de las hojas hacia arriba, con una altura aproximada de 40 mm para evitar que rueden los granos. Colocar en el centro de las hojas de papel de filtro dos capas de papel absorbente (40.2.6). Verter todo el contenido del tamiz sobre el papel absorbente y procurar un reparto regular mediante un pincel plano y flexible. Pasados dos minutos, levantar un lado del papel absorbente para pasar los gránulos a las hojas de papel de filtro situadas debajo, y repartirlos uniformenmente con el pincel. Colocar sobre la muestra otra hoja de papel de filtro, con los bordes igualmente levantados y hacer rodar los gránulos entre las hojas de papel con movimientos circulares y ejerciendo una ligera presión.

Interrumpir la operación cada ocho movimientos circulares; a cada interrupción, levantar los bordes opuestos de las hojas para devolver al centro los gránulos que se hayan desplazado a la periferia. Mantener el siguiente ritmo: después de cuatro movimientos circulares completos realizados primero en el sentido de las agujas del reloj y después en sentido contrario, devolver al centro los gránulos de la sustancia antes citada. Repetir la operación tres veces (es decir 24 movimientos circulares y dos elevaciones de los bordes). A continuación introducir con cuidado otra hoja de papel de filtro entre la hoja superior y la inferior, y hacer rodar los gránulos sobre la hoja nueva levantando los bordes de la hoja superior. Cubrir los gránulos con una nueva hoja de papel de filtro y repetir la operación ya descrita. Verter los gránulos en un cristalizador tarado, inmediatamente después de haberlos hecho rodar volver a pesar, con aproximación de 10 mg, para determinar el peso de la cantidad de gasóleo retenida.

40.4.5. Repetición de la operación de rodamiento y nueva pesada.

Si la cantidad de gasóleo retenida en la muestra es superior a 2,00 g, colocarla otra vez entre un nuevo juego de hojas y repetir la operación descrita en (40.4.4). A continuación, proceder a una nueva pesada.

40.5. CALCULOS

La retención de aceite en las dos determinaciones contempladas en 40.4.1. Vendrá expresada en tanto por ciento en peso de la muestra filtrada, según la siguiente fórmula:

$$\text{Retención en aceite } \% = {}^{m_2} - {}^{m_2}/_{m_1} \times 100$$

Siendo:

m_1 = Peso, en g, de la muestra tamizada.

m_2 = Peso, en g, de la muestra en (40.4.4) ó (40.4.5) respectivamente, obtenido en la última pesada.

Tomar como resultado la media aritmética de las dos determinaciones.

40.6. REFERENCIA

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 2. Anexo II.

41. COMPONENTES COMBUSTIBLES

41.1. PRINCIPIO

El dióxido de carbono producido por la carga inorgánica se elimina previamente por medio de un ácido. Los compuestos orgánicos se oxidan con una mezcla de ácido crómico y de ácido sulfúrico. El dióxido de carbono formado se absorbe en una solución de hidróxido de bario. El precipitado se disuelve en una solución de ácido clorhídrico y se mide valorando por retroceso con una solución de hidróxido de sodio.

Este método es aplicable para la determinación de la parte combustible de los abonos simples a base de nitrato amónico y alto contenido en nitrógeno.

41.2. MATERIAL Y APARTATOS

41.2.1. Crisol filtrante de placa porosa, de 15 ml de capacidad, diámetro de la placa: 20 mm; altura total: 50 mm; porosidad 4 (diámetro de los poros de 5 a 15 µm).

41.2.2. Vaso de precipitado de 600 ml.

41.2.3. Aparato formado por las partes siguientes, unidas a ser posible con juntas esféricas esmeriladas (ver figura 1):

A.- Tubo de absorción de unos 200 mm de longitud y 30 mm de diámetro relleno de amianto sodado (41.3.9) mantenido en su sitio con tapones de fibra de vidrio.

B.- Matraz de reacción de 500 ml con tubo lateral y fondo redondo.

C'.- Columna de fraccionamiento de Vigreux de unos 150 mm de longitud.

C - Refrigereante de doble superificie de 200 mm de longitud.

D.- Botella de Drechsel para retener el exceso de ácido eventualmente destilado.

E.- Baño de hielo para enfriar la botella de Drechsel.

F_1 y F_2 - Tubos de burbujeo de 32 a 35 mm de diámetro, en los cuales el distribuidor de gas está constituído por una placa porosa de 10 mm de baja porosidad.

G.- Bomba aspirante y dispotitivo regulador de aspiración, formado por una pieza de vidrio en forma de T inserta en el circuito, cuyo brazo libre está conectado a un tubo capilar mediante un tubo de goma con una pinza de tornillo.

41.3. REACTIVOS

41.3.1. Oxido de Cromo (VI) CrO_3, p.a.

41.3.2. Acido Sulfúrico diluido al 60% en volumen:

Poner 360 ml de agua en un vaso de precipitado de 1 l, después verter con precaución 640 ml de ácido sulfúrico.

41.3.3. Solución de nitrato de plata 0,1 M.

41.3.4. Hidróxido de bario:

Pesar 15 g de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$), disolverlos completamente en agua caliente.

Dejar enfriar y trasvasar a un matraz aforado de 1 l. Completar el nivel y mezclar. Filtrar sobre un filtro de papel plegado.

41.3.5. Acido clorhídrico: solución valorada 0,1 M.

41.3.6. Hidróxido de sodio: solución valorada 0,1 M.

41.3.7. Azul de bromofenol: solución de 0,4 g por litro de agua.

41.3.8. Fenolftaleína: solución de 2 g por litro en etanol del 60% en volumen.

41.3.9. Amianto sodado: partículas entre 1 y 1,5 mm.

41.3.10. Agua desmineralizada recien hervida para eliminar el dióxido de carbono.

41.3.11 Nitrógeno comprimido.

41.4. PROCEDIMIENTO

Pesar, con aproximación de 1 mg, 10 g de nitrato de amonio.

41.4.1. Eliminación de los carbonatos: Introducir la muestra en el matraz de reacción (B). Añadir 100 ml de H_2SO_4 (41.3.2.) Los gránulos se disuelven en unos diez minutos a temperatura ambiente. Montar el aparato como indica la figura 1: conectar uno de los extremos del tubo de absorción (A) a la entrada de nitrógeno (41.3.11) con un dispositivo hidráulico anti-reflujo que contenga 5 ó 6 ml de mercurio; concectar el otro extremo al tubo de entrada que se introduce en el matraz de reacción. Colocar en su sitio la columna de fraccionamiento (C') y el refrigerante (C) alimentado con agua de refrigeración. Regular el caudal de nitrógeno para obtener una corriente moderada a través de la solución. Llevar ésta a ebullición y calentar durante dos minutos. Pasado este tiempo ya no debe haber más efervescencia. Si se aprecía efervescencia seguir calentando durante media hora.

Dejar enfriar la solución durante 20 minutos por lo menos, bajo corriente de nitrógeno.

Completar el montaje del aparato según el esquema conectando el tubo del refrigerante a la botella de Drechsel (D) y esta a los tubos F_1 y F_2. La corriente de nitrógeno debe continuar durante el montaje. Introducir rapidamente 50 ml de la solución de hidróxido de bario (41.3.4) en cada uno de los tubos F_1 y F_2.

Hacer burbujear la corriente de nitrógeno durante 10 minutos. La solución debe permanecer clara en los tubos de burbujeo. De no ser así, repetir el proceso de eliminación de los carbonatos.

41.4.2. Oxidación y absorción.

Una vez retirado el tubo de entrada de nitrógeno, introducir rápidamente por el tubo lateral del matraz de reacción (B) 20 g de óxido de cromo (41.3.1) y 6 ml de solución de nitrato de plata (41.3.3). Concectar el aparato a la bomba aspirante y regular la corriente de nitrógeno de modo que burbujee constantemente una corriente de gas a través de los tubos F_1 y F_2. Calentar el contenido del matraz de reacción (B), llevarlo a ebullición y mantener ésta durante hora y media, este tiempo es suficiente para la mayoría de los productos orgánicos en presencia de un catalizador de nitrato de plata. Puede ser necesario ajustar el dispositivo regulador de la aspiración (G) para regular la corriente de nitrógeno, pues es posible que el carbonato de bario precipitado durante el análisis tapone las placas filtrantes de los tubos F_1 y F_2. Cuando la operación se realiza correctamente la solución de hidróxido de bario del tubo F_2 permanece transparente. En caso contrario, repetir el análisis. Detener el calentamiento y desmontar el aparato. Lavar cada distribuidor por dentro y por fuera para eliminar el hidróxido de bario. Recoger el agua de lavado en el tubo de burbujeo correspondiente. Colocar sucesivamente los distribuidores en un vaso de precipitado de 600 ml que servirá más tarde para la determinación.

Filtrar rapidamente al vacio el contenido del tubo de burbujeo F_2 y después el del tubo F_1 sobre el crisol de placa filtrante. Recoger el precipitado lavando los tubos de burbujeo con agua (41.3.10), después lavar el crisol con 50 ml de la misma agua. Colocar el crisol en el vaso de 600 ml y añadir 100 ml de agua hervida.

Poner 50 ml de agua hervida en cada uno de los tubos de burbujeo y hacer pasar una corriente de nitrógeno a través de los distribuidores, durante 5 minutos. Añadir este agua a la del vaso. Repetir la operación para asegurarse de que los distribuidores estén bien enjuagados.

41.4.3. Medida de los carbonatos derivados de las materias orgánicas.

Poner en el vaso de precipitado cinco gotas de fenolftaleína (41.3.8). La solución se pone roja. Valorar con ácido clorhídrico (41.3.5) hasta que desaparezca el color rojo. Agitar la solución del crisol para comprobar que el color rojo no reaparece. Añadir cinco gotas de azul de bromofenol y valorar con ácido clorhídrico hasta que la solución vire al amarillo. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico en exceso.

Llevar la solución a ebullición, manteniendo ésta durante un minuto como máximo. Comprobar que no queda nada de precipitado en el líquido.

Dejar enfriar y después valorar por retroceso con la solución de hidróxido sódico (41.3.6). Efectuar una prueba en blanco en las mismas condiciones y tenerla en cuenta al hacer los cálculos.

41.5. CALCULOS

El contenido en componentes combustibles (C) expresado en tanto por ciento en peso de carbono viene dado por la siguiente fórmula:

$C\% \; 0.06 \times V_2 - V_2 / E.$

Siendo:

E = Peso, en g, de la muestra.

V_1 = Volumen, en ml, de ácido clorhídrico 0,1 M añadidos después del cambio de color de la fenolftaleína.

V_2 = Volumen, en ml, de hidróxido de sodio empleados en la valoración por retroceso.

41.6. OBSERVACIONES

El empleo de una solución hirviente de ácido crómico en un aparato a baja presión entraña peligro. Es preciso tomar las precauciones necesarias.

41.7. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Método 3. Anexo II.

42. DETONABILIDAD

42.1. PRINCIPIO

La muestra, metida en un tubo de acero, se somete al choque detonante provocado por una carga explosiva. La propagación de la detonación se determina a partir del grado de aplastamiento de los cilindros de plomo sobre los que descansa el tubo horizontalmente durante la prueba.

Este método es aplicable a los abonos simples a base de nitrato amónico y alto contenido en nitrógeno.

42.2. MATERIAL Y APARATOS

42.2.1. Explosivo plástico con un contenido de pentrita del 83-86%.
Densidad: 1.500 a 1.600 kg/m^3.
Velocidad de detonación: 7300 a 7600 m/s.
Peso: 500 (± 1) g.

42.2.2. Siete pedazos de mecha detonante flexible con funda no metálica:
Carga nominal: 11 a 13 g/m.
Longitud de cada pedazo: 400 (± 2) mm.

42.2.3. Comprimido de explosivo secundario provisto de un alvéolo para alojar un detonador.
Explosivo: Hexógeno/cera 95/5. Tetrilo o cualquier otro explosivo secundario análogo, con o sin grafito.
Densidad: 1500 a 1600 kg/m^3.
Diámetro: 19 a 21 mm.
Altura: 19 a 23 mm.
Alvéolo central para el detonador: diámetro 7 a 7,3 mm, profundidad 12 mm.

42.2.4. Tubo de acero sin soldadura, según especificación I S O 65-1981, serie fuerte, de dimensiones nominales DN 100 (4').
Diámetro exterior: 113,1 a 115,0 mm.
Espesor de la pared: 5,0 a 6,5 mm.
Longitud: 1.005 (± 2) mm.

42.2.5. Placa de fondo.
Material: acero fácilmente soldable.
Dimensiones: 160 x 160 mm.
Espesor: 5 a 6 mm.

42.2.6. Cilindros de plomo.
Diámetro: 50 (± 1) mm.
Altura: 100 a 101 mm.
Material: plomo blanco con una pureza mínima del 99,5%.

42.2.7. Lingote de acero.
Longitud mínima: 1.000 mm.
Anchura mínima: 150 mm.
Altura mínima: 150 mm.
Peso mínimo: 300 kg, si no hay una base indeformable bajo el lingote.

42.2.8. Manguito de plástico o de cartón para la carga detonante.
Espesor de la pared: 1,5 a 2,5 mm.
Diámetro: 92 a 96 mm.
Altura: 64 a 67.

42.2.9. Detonador (eléctrico o de otro tipo), con fuerza de 9 a 10.

42.2.10. Disco de madera.
Diámetro: 92 a 96 mm; Este diámetro debe ajustarse al diámetro interior del manguito de plástico o de cartón (42.2.8).
Espesor: 20 mm.

42.2.11. Varilla de madera de las mismas dimensiones que el detonador (42.2.9).

42.2.12. Alfileres de costura (longitud máxima: 20 mm).

42.3. PROCEDIMIENTO

Preparación de la carga detonante para su introducción en el tubo de acero. Según el material disponible, existen dos métodos para iniciar la ignición del explosivo de la carga detonante.

42.3.1. Ignición simultánea en site puntos.

En la figura 1 se representa la carga detonante lista para su empleo.

42.3.1.1. Perforar el disco de madera (42.2.10) paralelamente a su eje con un orificio central y otros seis dispuestos simétricamente en un círculo concéntrico de 55 mm de diámetro.

Los orificios tendrán un diámetro de 6 a 7 mm (ver sección A-B de la figura 1), en función del diámetro de la mecha detonante empleada (42.2.2).

42.3.1.2. Preparar siete pedazos de mecha detonante flexible (42.2.2) de 400 mm de longitud.

Hacer cortes limpios y sellar inmediatamente con pegamento para evitar pérdidas de explosivo por los extremos de la mecha. Introducir cada trozo de mecha por uno de los orificios del disco de madera de modo que los extremos sobresalgan unos centímetros por el otro lado del disco. A continuación introducir transversalmente un alfiler (42.2.12) en la funda textil de cada mecha, a unos 5 ó 6 mm de cada extremo. Cubrir con pegamento la parte exterior de los trozos de mecha formando una banda de 2 cm a la altura del alfiler.

Finalmente, dar un tirón de cada mecha para que el alfiler quede en contacto con el disco de madera.

42.3.1.3. Dar al explosivo plástico la forma de cilindro con un diámetro de 92 a 96 mm, en función del diámetro del maguito (42.2.8), poner éste vertical sobre una superficie horizontal e introducir el explosivo. A continuación introducir en la parte superior del manguito el disco de madera con sus siete mechas detonantes, incrustándolo en el explosivo. (El diámetro del disco debe corresponder siempre con el diámetro interior del manguito). Adaptar la altura del manguito (64 a 67 mm) de modo que el borde superior no sobrepase el nivel del disco de madera. Finalmente fijar el manguito al disco de madera grapándolo en todo su perímetro.

42.3.1.4. Reunir los extremos libres de las siete mechas detonantes alrededor de la varilla de madera (42.2.11) de modo que queden situadas en un plano perpendicular a ésta. Fijar el haz de mechas alrededor de la varilla con cinta adhesiva. Las seis mechas periféricas deben quedar tensas después del montaje, mientras que la central se deja ligeramente floja.

42.3.2. Ignición central mediante un comprimido de explosivo.

En la figura 2 se representa la carga detonante lista para su empleo.

42.3.2.1. Preparación del comprimido de explosivo con la debida precaución. Introducir 10 g de explosivo secundario (42.2.3) en un molde con un diámetro interior de 19 a 21 mm. Dar al explosivo la forma y densidad adecuadas por compresión (la relación diámetro/altura debe estar próxima a la unidad).

El fondo del molde lleva en su centro un pistón de 12 mm de altura y 7,0 a 7,3 mm de diámetro (según el diámetro del detonador (42.2.9) utilizado), que imprime en el comprimido un alvéolo cilíndrico en el que se instalará el detonador.

42.3.2.2. Preparación de la carga detonante.

Introducir el explosivo plástico en el manguito (42.2.8) dispuesto verticalmente sobre una superficie plana. Prensarlo con un troquel de madera para dar al explosivo una forma cilíndrica con una cavidad central. Introducir el comprimido de explosivo en esta cavidad. Recubrir el explosivo con un disco de madera provisto de un orificio central de 7,0 a 7,3 mm de diámetro en el que se introduce el detonador. Fijar el disco de madera al manguito con una cruz de cinta adhesiva. Mediante la varilla de madera asegurarse de la coincidencia del orificio hecho en el disco con el alvéolo del comprimido.

42.3.3. Preparación del tubo de acero para las pruebas de detonación.

Perforar perpendicularmente la pared de un extremo del tubo de acero (42.2.4) a 4 mm del borde con dos orificios de 4 mm de diámetro opuestos diametralmente.

Soldar a tope la placa de fondo (42.2.5) con el extremo opuesto del tubo, rellenando completamente con el metal de soldadura el ángulo recto formado por la placa de fondo y la circunferencia del tubo.

42.3.4. Rellenado del tubo y colocación de la carga.

(Ver figura 1 y 2).

42.3.4.1. La muestra, el tubo de acero y la carga detonadora deben estar a 20 (± 5) °C. Para dos pruebas de detonación son necesarios de 16 a 18 kg de muestra.

42.3.4.2. Colocar la placa de fondo cuadrada sobre una superficie plana, estable, preferentemente de hormigón, sobre ella poner el tubo vertical. Llenar el tubo hasta un tercio de su altura con la muestra, dejarlo caer verticalmente sobre el suelo cinco veces seguidas desde una altura de 10 cm para compactar al máximo los gránulos dentro del tubo. Para acelerar la compactación, golpear la pared del tubo entre caída y caída con un martillo de 750 ó 1000 g de peso. Dar en total diez martillazos.

Introducir en el tubo otra porción de muestra y repetir el proceso. la última cantidad añadida será tal, que tras haber sido compactada por diez caídas y veinte martillazos intermedios, el tubo quede lleno hasta 70 mm del orificio, con la muestra.

La altura de llenado debe ajustarse en el tubo de acero de tal manera que la carga detonante (42.3.1 ó 42.3.2) que se va a introducir quede en contacto perfecto con la muestra en toda su superficie.

42.3.4.3. Introducir la carga detonante en el tubo de modo que haga contacto con la muestra en toda su superficie. La cara superior del disco de madera debe quedar a 6 mm por debajo del borde del tubo.

Para conseguir el contacto íntimo indispensable entre el explosivo y la muestra añadir o retirar pequeñas cantidades de muestra.

Introducir, a continuación, las clavijas en los agujeros situados cerca del orificio del tubo y separar las patas hasta que queden planas sobre el tubo (Ver figuras 1 y 2).

42.3.5. Colocación del tubo de acero y de los cilindros de plomo. (Ver figura 3).

42.3.5.1. Numerar de 1 a 6 la base de los cilindros de plomo (42.2.6). Practicar seis marcas a intervalos de 150 mm sobre la línea media de un lingote de acero (42.2.7) puesto sobre una base horizontal, situándose la primera marca a 75 mm como mínimo del extremo del lingote. Colocar verticalmente un cilindro de plomo sobre cada una de las marcas, centrando la base de cada cilindro sobre la marca correspondiente.

42.3.5.2. El tubo de acero preparado como se indica en (42.3.4) se coloca horizontalmente sobre los cilindros de plomo de modo que su eje sea paralelo a la línea media del lingote de acero y que el extremo soldado sobresalga 50 mm del cilindro de plomo nº 6. Para impedir que el tubo ruede, hay que intercalar pequeñas cuñas de madera entre la parte superior de los cilindros de plomo y la pared del tubo (una cuña por cada lado) o se intercala una cruz de madera entre el tubo y el lingote de acero.

Hay que procurar que el tubo esté en contacto con todos los cilindros de plomo. Si la superficie del tubo se encuentra ligeramente combada se puede compensar haciéndo-

dolo girar sobre su eje longitudinal. Si alguno de los cilindros fuese demasiado largo es necesario reducirlo a la longitud requerida a martillazos suaves.

42.3.6. Preparación de la detonación.

42.3.6.1. Instalar el dispositivo montado como se indica en el punto 42.3.5 en un bunker o en un lugar subterráneo habilitado a este efecto (galería de mina, túnel). Se debe asegurar una temperatura de 20 (± 5) °C para el tubo de acero antes de la detonación.

En caso de no disponer de un lugar con estas características se puede realizar la prueba en una fosa de hormigón cerrada mediante vigas de madera. Teniendo en cuenta que la detonación puede proyectar fragmentos de acero con alta energía cinética, es importante proceder a la detonación a una distancia adecuada de lugares habitados o vías de comunicación.

42.3.6.2. En caso de utilizar la carga detonadora con siete puntos de ignición, hay que tensar las mechas detonantes como se indica en 42.3.1.5. y colocarlas lo más horizontalmente posible.

42.3.6.3. Retirar la varilla de madera y colocar en su lugar el detonador. No se realizará la detonación hasta haber evacuado la zona de peligro y haberse puesto los operarios en lugar seguro.

42.3.6.4. Se provoca la explosión y una vez transcurrido el tiempo necesario para que se disipe el humo producido (productos de descomposición gaseosos, algunos de los cuales son tóxicos como los gases nitrosos) se recogen los cilindros de plomo y se mide la longitud con ayuda de un pié de rey. Anotar, para cada cilindro numerado, el aplastamiento expresado en tanto por ciento de la longitud inicial de 100 mm. Si el aplastamiento se produce oblicuamente. tomar la media de los valores más altos y de los más bajos.

En caso necesario, se puede utilizar una sonda para la medida continua de la velocidad de detonación. Esta sonda deberá colocarse en el eje longitudinal o sobre la pared del tubo. Hay que realizar dos pruebas de detonación por muestra.

42.4. INFORME DE LA PRUEBA

El informe de la prueba debe indicar para cada detonación los siguientes parámetros:

- Diámetro exterior y espesor de la pared del tubo de acero medios realmente.
- Dureza Brinell del tubo de acero.
- Temperatura del tubo y de la muestra inmediatamente antes de la detonación.
- Densidad compactada (en kg/m^3) de la muestra contenida en el tubo de acero.
- Longitud de cada uno de los cilindros de plomo después de la detonación, precisando el número del cilindro correspondiente.
- Método utilizado para iniciar la ignición de la carga detonadora.

42.5. EVALUACION DE LOS RESULTADOS

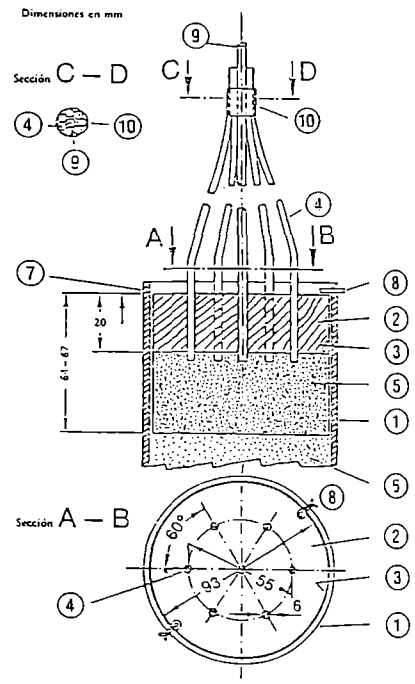
El ensayo se considera concluyente y la muestra conforme con los requisitos del anexo II de la Directiva 80/876/CEE cuando, para cada detonación, el aplastamiento de al menos un cilindro de plomo es inferior al 5%.

42.6. REFERENCIAS

Directiva de la Comisión 87/94/CEE de 8 de diciembre de 1986. Diario Oficial de las Comunidades Europeas nº L 38 de 7 de febrero de 1987. Anexo III.

Figura 1

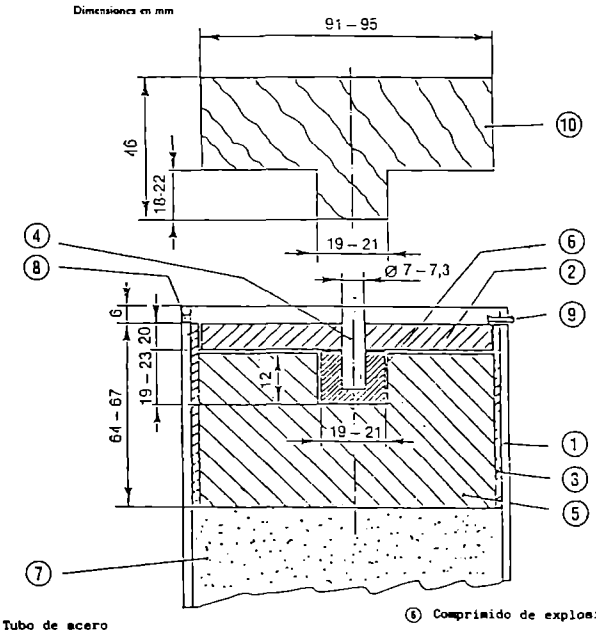
Carga detonante de ignición simultánea en 7 puntos



① Tubo de acero
② Disco de madera con siete perforaciones
③ Manguito de plástico o cartón
④ Mechas detonantes
⑤ Explosivo plástico
⑥ Muestra problema
⑦ Agujero de 4 mm de diámetro para clavija partida
⑧ Clavija partida
⑨ Varilla de madera rodeada por ④
⑩ Cinta adhesiva para la fijación de ④ alrededor de ⑨

Figura 2

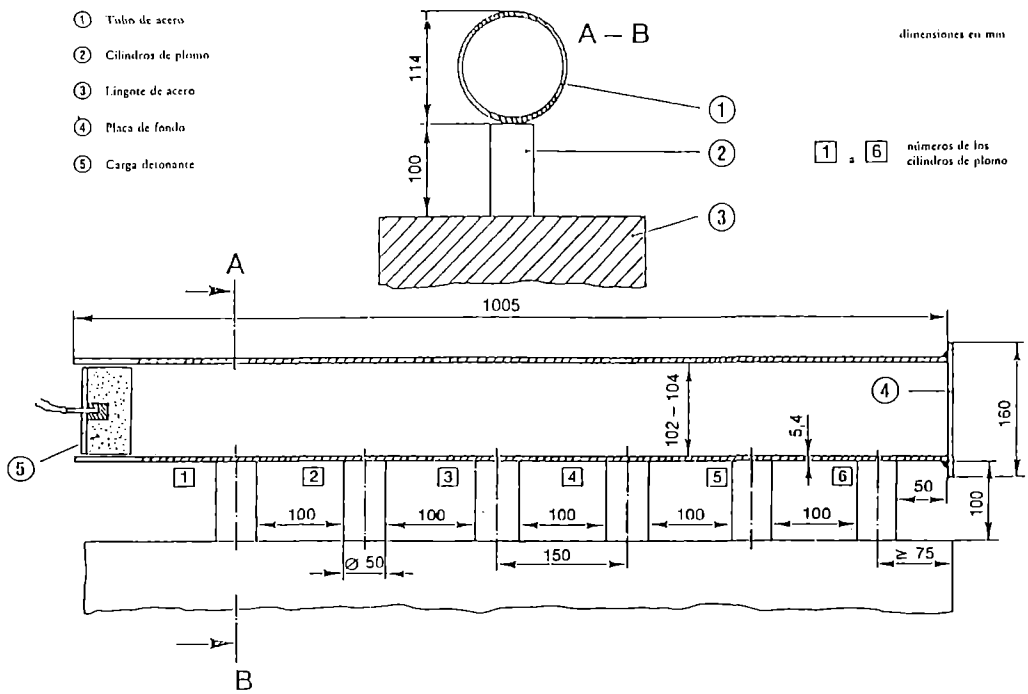
Carga detonante de ignición central



① Tubo de acero
② Disco de madera
③ Manguito de plástico o cartón
④ Varilla de madera
⑤ Explosivo plástico
⑥ Comprimido de explosivo
⑦ Muestra problema
⑧ Agujero de 4 mm de diámetro para clavija partida ⑨
⑨ Clavija partida
⑩ Troquel de madera para ⑤

Figura 3

Colocación del tubo de acero en el lugar de la detonación



17511 *ORDEN de 18 de julio de 1989 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis para el control de determinados azúcares destinados al consumo humano.*

En cumplimiento de lo previsto en el artículo 5.° del Decreto 2519/1974, de 9 de agosto («Boletín Oficial del Estado» de 13 de septiembre), sobre desarrollo del Código Alimentario Español, se promulgó el Real Decreto 1261/1987, de 11 de septiembre («Boletín Oficial del Estado» de 14 de octubre), por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, almacenamiento, transporte y comercialización de los azúcares destinados al consumo humano.

El artículo 23 de la Reglamentación Técnico-Sanitaria, aprobada por el citado Real Decreto, referente a métodos de análisis, autoriza a los Ministros proponentes para que, a propuesta de los Organismos competentes, mediante Orden y, previo informe preceptivo de la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria, pueden dictar los métodos oficiales de análisis correspondientes.

Como,consecuencia de nuestra entrada en la Comunidad Económica Europea es necesario armonizar nuestra legislación con la correspondiente comunitaria, teniendo en cuenta lo dispuesto en la Directiva del Consejo 73/437/CEE, de 11 de diciembre de 1973 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» del 27), y en la Directiva de la Comisión 79/796/CEE, de 26 de julio de 1979 («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» número L 239, de 22 de septiembre).

En este sentido, la determinación, con carácter general, de los requisitos sanitarios de las reglamentaciones técnico-sanitarias de los alimentos, servicios o productos, directa o indirectamente relacionados con el uso y consumo humanos corresponde a la Administración del Estado, en virtud de lo dispuesto en el artículo 40.2, en relación con la disposición adicional segunda de la Ley 14/1986, de 25 de abril, General de Sanidad («Boletín Oficial del Estado» del 29), y artículo 149.1.1 y 16 de la Constitución Española.

En su virtud, a propuesta de los Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo, previo informe preceptivo de la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria y oídos los representantes de los sectores afectados,

Este Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno dispone:

Primero.–Se aprueban los métodos oficiales de análisis para el control de determinados azúcares destinados al consumo humano que figuran en el anejo de la presente Orden.

Segundo.–Cuando no existan métodos oficiales para determinados análisis podrán ser utilizados los aprobados por los Organismos nacionales o internacionales de reconocida solvencia.

DISPOSICION ADICIONAL

Lo dispuesto en la presente Orden y en los métodos de análisis para determinados azúcares destinados al consumo humano que se aprueban, se dicta en virtud de lo establecido en el artículo 149.1.1 y 16 de la Constitución Española.

DISPOSICION DEROGATORIA

Quedan derogadas cuantas disposiciones de igual o inferior rango se opongan a lo establecido en la presente Orden.

Madrid, 18 de julio de 1989.

ZAPATERO GOMEZ

Excmos. Sres. Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo.

A N E J O

METODOS OFICIALES DE ANALISIS PARA EL CONTROL DE DETERMINADOS AZUCARES DESTINADOS AL CONSUMO HUMANO

I N D I C E

. INTRODUCCION.

1(a). CENIZAS CONDUCTIVIDAD CONDUCTIMETRICAS (Método por atribución de puntos).

1(b). CENIZAS DE CONDUCTIVIDAD O CONDUCTIMETRICAS.

2. COLORACION EN SOLUCION.

3(a). DIOXIDO AZUFRE (Método colorimétrico de Carruthers, y Oldfield).

3(b). DIOXIDO DE AZUFRE (Método volumétrico de Monier-Williams).

PERDIDA DE MASA POR DESECACION.

MATERIA SECA TOTAL (Por refractometría).

EQUIVALENTE EN DEXTROSA (Método de valoración constante Lane-Eynon).

MATERIA SECA (Por desecación en vacío).

CENIZAS SULFATADAS O SULFURICAS.

PODER ROTATORIO (Polarización).

10. TIPO DE COLOR (Método del Instituto de Brunswick).

11. AZUCARES REDUCTORES, EXPRESADOS EN AZUCARES INVERTIDOS (Método del Instituto de Berlín).

12. AZUCARES REDUCTORES, EXPRESADOS AZUCARES INVERTIDOS (Método de Knight Allen).

13. AZUCARES REDUCTORES, EXPRESADOS AZUCARES INVERTIDOS O EN D-GLUCOSA (Método Luff-Schoorl).