

**NORMA VENEZOLANA
FERTILIZANTES.
MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE CALCIO Y
MAGNESIO EN FERTILIZANTES INORGÁNICOS,
POR ABSORCIÓN ATÓMICA**

**COVENIN
1499:2021
(1era. Revisión)**

1. OBJETO

Esta norma venezolana describe el método de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de calcio y magnesio en los fertilizantes inorgánicos.

2. ALCANCE

Esta norma aplica a la determinación de calcio y magnesio en fertilizantes inorgánicos

3. REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta norma; las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

OFFICIAL
METHODS OF
ANALYSIS OF
AOAC
INTERNATIONAL
(AOAC). 2005.

AOAC official method 965.09. Nutrients (minor) in fertilizers. Atomic absorption spectrophotometric method. Chapter 2. 17th Ed. AOAC International, Gaithersburg, M.D. USA.

COVENIN 113:2018
COVENIN 244:1998

Fertilizantes, enmiendas y acondicionadores de suelos. Definiciones.
Fertilizantes. Muestreo.

4. DEFINICIONES

A los fines de este documento, se aplican las definiciones contenidas en la Norma Venezolana COVENIN 113:2018, además de la siguiente:

4.1 Interferencia

Especies que influyen en la señal en que se basa un análisis.

5. MÉTODOS DE ENSAYO

El método espectrofotométrico de absorción atómica consiste en la extracción del calcio y magnesio contenidos en el fertilizante con ácido clorhídrico y la determinación en el extracto por espectrofotometría de absorción atómica.

5.1 Materiales y Equipos

- a. Balanza analítica (resolución 0,1 mg)
- b. Balones volumétricos de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL y 1000 mL
- c. Baño de vapor (opcional)
- d. Beaker de 1000 mL
- e. Campana de extracción de gases
- f. Embudos
- g. Erlenmeyer de 125 mL
- h. Espectrofotómetro de absorción atómica
- i. Lámparas de Ca y Mg
- j. Mortero
- k. Papel de filtro cuantitativo retención de 8 μm
- l. Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20 mL
- m. Plancha de calentamiento con regulación de temperatura

5.2 Reactivos Y Soluciones

5.2.1 Reactivos

- a. Ácido clorhídrico (HCl) (Densidad 1,18 g.mL⁻¹, aprox. 37%)
- b. Agua destilada, libre de CO₂.
- c. Óxido de Lantano III (La₂O₃) o cloruro de estroncio (SrCl₂) grado analítico.
- d. Carbonato de calcio (CaCO₃) grado analítico.
- b. Magnesio metálico grado analítico.

5.2.2 Soluciones

5.2.2.1 Solución de HCl 2 M

- a. Diluir cuidadosamente bajo campana 166 mL de HCl concentrado en un volumen aproximado de 400 mL de agua destilada y dejar enfriar.
- b. Llevar a volumen final de 1000 mL con agua destilada. Agitar bien (ver Anexo).

5.2.2.2 Solución de Lantano o Estroncio al 5% (p/v).

- a. Pesar 5,865 g de óxido de Lantano III (La_2O_3) o 9,047 g de SrCl_2 ,
- b. Transferir a un balón aforado de 100 mL que contenga aproximadamente 20 mL de agua destilada.
- c. Añadir en 25 mL de ácido clorhídrico concentrado, el cual debe ser añadido lentamente bajo campana.
- d. Completar a un volumen de 100 mL con agua destilada. Mezclar bien.

5.2.2.3 Solución de Lantano o Estroncio al 2,5% (p/v)

De la solución anterior al 5% p/v (ver ítem 5.2.2.2) diluir en proporción 1:1 con agua destilada la cantidad necesaria y mezclar bien (Ej. tomar un volumen de 50 mL y diluir a 100 mL con agua destilada en balón volumétrico).

5.2.2.4 Solución madre de calcio de 1000 mg.L⁻¹.

- a. Secar una porción (> 2 g) de carbonato de calcio grado analítico a 105 °C por 2 horas.
- b. Es necesario calcular previamente el peso de carbonato de calcio a utilizar de acuerdo con su pureza. Esto debe hacerse de la siguiente forma: se divide 1,2490 g (que sería el peso en g de carbonato de calcio si fuera 100% puro) entre el porcentaje de pureza del reactivo a emplear y multiplicar por 100.
- c. Pesar la cantidad de carbonato de calcio calculada en balanza analítica y transferirla cuantitativamente a un balón aforado de 500 mL, que contenga 50 mL de agua destilada libre de CO_2 .
- d. Bajo campana adicionar cuidadosamente 10 mL de ácido clorhídrico concentrado.
- e. Aforar a 500 mL con agua destilada libre de CO_2 . Esta solución contiene 1 mg de Ca en cada mL.

5.2.2.5 Solución de trabajo de calcio de 50 mg.L⁻¹.

- a. Tomar una alícuota de 5 mL de la solución madre de calcio y diluirla a un volumen de 100 mL con agua destilada. Esta solución contiene 50 μg de Ca en cada mL.
- b. Soluciones patrones de calcio de 0, 1, 2, 4, 10, 15 y 20 mg.L⁻¹.
- c. Preparar una serie de soluciones patrones en balones aforados de 50 mL colocando en ellos volúmenes de: 0, 1, 2, 4, 10, 15 y 20 mL de la solución de trabajo de calcio.
- d. Añadir 5 mL de la solución de La ó Sr al 2,5%.
- e. Aforar con agua destilada.
- f. Las soluciones obtenidas tienen una concentración de 0, 1, 2, 4, 10, 15 y 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Ca, respectivamente, y quedan al 0,25% de La o Sr.

5.2.2.6 Solución madre de magnesio de 500 mg.L⁻¹.

- a. En balanza analítica, pesar 0,5000 g de magnesio metálico (si es necesario, corregir este peso de acuerdo con la pureza del producto).
- b. Transferir cuantitativamente a un balón aforado de 1000 mL.
- c. Añadir 50 mL de agua destilada.
- d. Bajo campana, añadir cuidadosamente 10 mL de HCl concentrado.
- e. Diluir a 1000 mL con agua destilada. Esta solución contiene 0,5 mg de Mg en cada mL.

5.2.2.7 Solución de trabajo de magnesio de 10 mg.L⁻¹.

Tomar una alícuota de 2 mL de la solución madre de magnesio y diluir a un volumen de 100 mL con agua destilada. Esta solución de trabajo contiene 10 µg de Mg en cada mL.

5.2.2.8 Soluciones patrones de magnesio de 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,5 y 2,0 mg.L⁻¹.

- a. Preparar una serie de soluciones patrón en balones aforados de 100 mL colocando en ellos volúmenes de: 0, 1, 3, 5, 10, 15 y 20 mL de la solución de trabajo de magnesio de 10 mg.L⁻¹.
- b. Añadir 5 mL de la solución de La o Sr al 2,5%.
- c. Aforar con agua destilada. Las soluciones obtenidas tienen una concentración de 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 µg de Mg .mL⁻¹ y quedan al 0,125% de La o Sr.

5.3 Procedimiento

5.3.2 Extracción

- 5.3.2.1 Triturar una porción de la muestra en un mortero. (Ver Nota: Tabla 1. Ejemplos de la preparación de muestras para la lectura de Ca y Mg en el fertilizante).
- 5.3.2.2 En un Erlenmeyer de 125 mL, pesar 0,5000 ± 0,0030 gramos de muestra, en balanza analítica.
- 5.3.2.3 Añadir 10 mL de HCl concentrado y calentar hasta ebullición.
- 5.3.2.4 Hervir en plancha eléctrica bajo campana extractora de gases hasta que la solución se evapore casi hasta la sequedad. Tomar en cuenta todas las medidas de seguridad en el uso de ácidos concentrados. (Ver Anexo).
- 5.3.2.5 Disolver el residuo en 20 mL de ácido clorhídrico 2 M, y luego debe calentarse suavemente si es necesario.
- 5.3.2.6 Trasvasar cuantitativamente el extracto a un balón aforado de 250 mL.
- 5.3.2.7 Aforar con agua destilada, mezclar bien.

5.3.2.8 Filtrar a través de papel de filtro una cantidad suficiente para la determinación posterior.

5.3.2.9 Del extracto anterior, realizar las diluciones que sean necesarias para que la lectura de la muestra se encuentre dentro del rango de concentración de los patrones. En la Tabla 1 aparecen ejemplos de alícuotas de referencia si se conoce el material ensayado.

5.3.2.10 Agregar un volumen de solución de lantano al 2,5% p/v, con el que se logre una concentración final aproximada de 0,1% de lantano para eliminar las posibles interferencias aniónicas (ver Tabla 1).

5.3.2.11 Preparar un blanco y aplicar el mismo tratamiento que se indicó para las muestras, incluyendo la dilución final.

Tabla 1. Ejemplos de la preparación de muestras para la lectura de Ca y Mg en el fertilizante.

MUESTRA	Volumen del extracto (mL)		Vol. solución La ₂ O ₃ o SrCl ₂ 2,5 % (mL)		Capacidad del balón aforado (mL)		Volumen dilución final (mL)	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
CaCO ₃ , Rocas Fosfáticas, Yeso	1	-	5	-	50	-	50	-
Sulfato doble de potasio y magnesio	-	1	-	10	-	250	-	250
N P K/Mg	-	1	-	5	-	100	-	100

[Fuente: Elaboración propia]

Nota: Se recomienda analizar simultáneamente, con otra muestra, un reactivo estándar grado analítico, para verificar la recuperación del método. Por ejemplo, puede utilizarse el CaCO₃ en el caso del Ca y el Mg metálico (ambos, grado analítico) y calcular el porcentaje de recuperación mediante las fórmulas:

$$RecCa = \frac{\%Ca}{40,04 \times purezadelestándar} \times 100$$

$$RecMg = \frac{\%Mg}{100 \times purezadelestándar} \times 100$$

Siendo:

Rec Ca: porcentaje de recuperación de Ca en el carbonato de calcio

% Ca: porcentaje de calcio obtenido en el análisis del estándar

40,04 = contenido (porcentaje) teórico de Ca en el CaCO₃ puro

Rec Mg: Porcentaje de recuperación de Mg en el magnesio puro

% Mg: porcentaje de magnesio obtenido en el análisis del estándar

100: porcentaje de magnesio teórico en el magnesio puro en virutas

6. DETERMINACIÓN

Ajustar las condiciones de operación señaladas en el manual de operación del espectrofotómetro de absorción atómica. La Tabla 2 muestra una generalidad para todos los equipos, indistintamente de la marca y modelo.

Tabla 2. Condiciones de trabajo del espectrofotómetro de absorción atómica.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Llama	Slit (mm)	Sensibilidad (mg. L ⁻¹)	Check (mg. L ⁻¹)	*Rango lineal (µg. mL ⁻¹)
Calcio	422,7	Aire-C ₂ H ₂	0,7	0,092	4,0	5,0
Magnesio	285,2	Aire-C ₂ H ₂	0,7	0,0078	0,30	0,50

*Esto significa que la curva es solo lineal hasta ese patrón. Si se lee por encima de este rango, se coloca en el equipo la opción NO LINEAL.

[Fuente: Elaboración propia por los autores del trabajo Carrillo de Cori et al., 2014, tomando elementos del AOAC 2005 y del Manual de operaciones de varios Espectrofotómetros de Absorción Atómica.]

Una vez que el equipo está en condiciones de operatividad, se procede a introducir los patrones respectivos y luego los extractos diluidos de cada una de las muestras.

Tomar nota de las concentraciones de las muestras.

7. EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Determinar el % de Ca y Mg en las muestras mediante la fórmula:

$$\%Elemento = \frac{(Cm - Cb) \times F \times 10^{-4}}{G}$$

Donde:

Cm = Lectura de muestra (Ca o Mg, µg.mL⁻¹)

Cb = Lectura del blanco (µg.mL⁻¹)

F = factor de dilución

G = Peso de la muestra expresada en gramos

8. INFORME

En el informe debe indicarse:

Ensayo realizado de acuerdo con “esta norma”.

8.1 Fecha del ensayo.

8.2 Nombre y fórmula del fertilizante y cualquier otra identificación que lo caracterice.

8.3 Nombre del solicitante del producto ensayado.

8.4 Porcentaje de Ca o Mg calculado.

8.5 Nombre del laboratorio donde se efectuó el ensayo.

8.6 Nombre del analista.

BIBLIOGRAFÍA

VENESUELOS, 22 (1): 31-39, **Cuantificación de calcio y magnesio por espectrofotometría de absorción atómica en fertilizantes.** Estudio interlaboratorio. Carrillo de Cori, C.E.; Ruíz Dager, M.; Arrieche, I.E.; Aular, L.M.; Mora, R.; Castillo, L.; Noguera, R.; Silva, C.; Tovar, M.R; Martínez, A.; Reverón, A.M; Ortega, B; Belloso, M.; León Rodríguez, M.; Fernández, S. 2014.

ANEXO

CONSIDERACIONES GENERALES PARA LA UTILIZACIÓN DE REACTIVOS QUÍMICOS.

Las notas de precaución que a continuación se presentan sirven como recordatorio de los peligros potenciales, inherentes al uso de sustancias químicas y que son comunes utilizadas para los análisis de los elementos Calcio (Ca) y Magnesio (Mg). Antes de realizar cualquier actividad consultar las referencias citadas al final u otras fuentes de información, tales como las etiquetas de precaución y las hojas de seguridad.

A.1 NORMAS DE SEGURIDAD BÁSICAS

A.1.1 Las actividades que se realizan en el laboratorio deben regirse por un conjunto de medidas preventivas, destinadas a proteger la salud de los analistas. Dentro del laboratorio no se debe comer, beber, fumar, usar lentes de contacto, ni tampoco aplicar productos de maquillaje; es obligatorio el uso de la bata, lentes de seguridad y calzado cerrado y antiresbalante. Los guantes y máscaras con filtro (apropiado al tipo de reactivo a manipular) se utilizan en caso de manipulación directa de químicos corrosivos y volátiles. Al trasvasar líquidos con pipeta, siempre se debe utilizar propipetas, nunca aspirar con la boca. Las instalaciones deben tener adecuada ventilación y estar dotadas de equipos de protección tales como: campanas de extracción de gases, duchas, lavaojos, entre otros.

A.2 PRIMEROS AUXILIOS GENERALES.

A.2.1 En caso de:

- **Inhalación:** trasladar a la persona afectada hacia áreas con aire fresco.
- **Contacto con los ojos:** lavar inmediatamente con abundante agua por lo menos 15 minutos, abriendo y cerrando los párpados. No aplicar aceites ni ungüentos oleosos.
- **Contacto con la piel:** secar previamente la zona afectada y lavar cuidadosamente con abundante agua; tratar como quemadura.
- **Ingestión:** consultar la hoja de seguridad del reactivo involucrado.
- **Incendio o peligro de fuego:** usar extintores clase B y C para líquidos inflamables y fuegos eléctricos, el extintor de CO₂ para equipos electrónicos.
- **En todos los casos llamar y acudir inmediatamente al médico o personal de emergencia.**

A.3 En caso de los desechos y derrames:

- Los desechos de soluciones acuosas de sales ácidas y ácidos fuertes de descarte deben mezclarse con carbonato de sodio u otra sustancia alcalina en polvo o en solución, después se diluyen con abundante agua y se vierten neutralizadas en un recipiente destinado para su disposición final.
- En caso de derrame de líquidos debe cubrirse con una sustancia aglutinante (vermiculita, arena seca, etc.) y disponer en un recipiente adecuado.
- En el caso de sólidos, recoger y disponer el material en un lugar apropiado. **Nunca aplicar agua.**

A.4 Consideraciones referentes a los ácidos.

A.4.1 Son estables en condiciones normales, no son combustibles, pero pueden tener una fuerte reacción exotérmica con sustancias combustibles o metales en polvo. Existe riesgo de ignición o explosión al mezclarse con algunos solventes orgánicos y algunas sales como: nitratos, carburos y cloratos.

A.4.2 Cuando se preparan soluciones ácidas, debe agregarse el ácido al agua y no al contrario, porque se genera una violenta elevación de temperatura que provoca salpicaduras. Los ácidos concentrados deben diluirse antes de mezclarse. Los ácidos reaccionan rápidamente con las bases o sustancias alcalinas.

A.4.2.1 Ácido clorhídrico (HCl) CAS 7647-01-0

A.4.2.1.1 Reacciona con amoníaco, sulfuros, carburos, boruros y fosfuros y genera gases tóxicos o inflamables. Reacciona con la mayoría de los metales generando gas de hidrógeno inflamable. Con agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, ácido selénico y pentóxido de vanadio, genera gas cloro, el cual es muy peligroso. Otras mezclas con este ácido pueden producir rápidamente gas cloruro de hidrógeno. Se recomienda en forma diluida para limpiar material de vidrio y plástico.

A.5 Consideraciones referentes a los óxidos

A.5.1 Óxido de lantano. (La₂O₃.) CAS: 1312-81-8.

A.5.1.1 Reacciona con ácidos, es estable bajo condiciones normales y tiene incompatibilidad con Trifluoruro de cloro, reacciona con el agua en forma vigorosa con generación de calor.

A.6 Referencias consultadas

AOAC International. 2005. Appendix B: Laboratory Safety. Argentina G. Vindiola, Capítulo Editor. Office of the Texas State Chemist.