

NORMA VENEZOLANA
FERTILIZANTES. DETERMINACIÓN DE
FÓSFORO SOLUBLE EN CITRATO
(MÉTODO INDIRECTO) Y FÓSFORO
DISPONIBLE

COVENIN
1131:2018
(1ra. Revisión)

1. OBJETO

Esta Norma describe el método de ensayo para determinar el contenido de Fósforo soluble en Citrato de Amonio y Fósforo disponible presentes en fertilizantes inorgánicos.

2. ALCANCE

Esta Norma aplica para el análisis del contenido de Fósforo soluble en Citrato de Amonio y Fósforo disponible en fertilizantes inorgánicos.

3. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. 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 utilicen las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente:

AOAC International. 2000.	Appendix B: Laboratory Safety. Argentina G. Vindiola, Capitulo Editor. Office of the Texas State Chemist.
COVENIN 113:1998	Fertilizantes, enmiendas y acondicionadores de suelos. Definiciones (1ra.Revisión).
COVENIN 244:1998	Fertilizantes. Muestreo. (2da Revisión).
COVENIN 1130:1977	Fertilizantes. Determinación de fósforo soluble en agua.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

A los fines de este documento, se aplican los términos y definiciones de la Norma Venezolana COVENIN 113, así como los siguientes:

4.1 Fósforo soluble en Citrato

Corresponde a aquella fracción del Fósforo total presente en un fertilizante, que es soluble en soluciones de Citrato Amónico e insoluble en agua. El Fósforo soluble en Citrato se obtiene restando al Fósforo disponible obtenido por este método, el Fósforo soluble en agua (Ver Anexo A).

4.2 Fósforo soluble en agua

Comprende todos los compuestos de Fósforo solubles en agua presentes en un fertilizante.

4.3 Fósforo disponible

Es la cantidad de Fósforo utilizable por las plantas, que se encuentra en un fertilizante y corresponde a Fósforo soluble en agua más el Fósforo soluble en Citrato.

4.3.1 Si a la porción de fertilizante a analizar no se le ha extraído previamente la fracción soluble en agua, el Fósforo extraído con la solución de Citrato de Amonio representa el Fósforo disponible

(soluble en agua más soluble en Citrato).

4.3.2 Si a la porción de fertilizante a analizar se le ha extraído previamente la fracción soluble en agua, el Fósforo disponible se calculará mediante la suma del Fósforo soluble en agua más la fracción soluble solamente en Citrato.

5. PRINCIPIO DEL ENSAYO

5.1 El método se basa en una extracción del Fósforo disponible (soluble en agua más soluble en Citrato) con una solución de Citrato de Amonio neutro. A este valor se le resta la cantidad de Fósforo soluble en agua para obtener el contenido de Fósforo soluble en Citrato.

5.2 Para la determinación del Fósforo disponible, una porción del extracto se trata con soluciones Ácidas de Molibdato de Amonio y Metavanadato de Amonio, formándose con el Fósforo el complejo amarillo de Ácido Molibdovanadofosfórico. La intensidad del color producido es proporcional a la concentración de Fósforo y la cuantificación se lleva a cabo por espectrofotometría visible a 400 nm (Ver Anexo B).

6. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS DE ENSAYO

6.1 Materiales y equipos

6.1.1 Balanza analítica (resolución 0,1 mg),

6.1.2 Balones volumétricos de 50, 100; 250 y 1000 ml,

6.1.3 Baño de María,

6.1.4 Beaker o Erlenmeyer de 100 y 250 ml,

6.1.5 Campana extractora de gases,

6.1.6 Centrifuga,

6.1.7 Cilindros graduados de 50,100 y 250 ml,

6.1.8 Embudos,

6.1.9 Espectrofotómetro molecular UV/visible (espectrofotómetro UV/visible),

6.1.10 Implementos de seguridad (Ver anexo C),

6.1.11 Papel de filtro con retención de partículas $> 8 \mu\text{m}$,

6.1.12 Pipetas volumétricas de 1; 5; 8; 10 y 15 ml, y

6.1.13 Plancha de calentamiento con regulación de temperatura.

NOTA. Todo el material de vidrio debe estar libre de Fosfatos. Si se usan detergentes comunes para su lavado, enjuagar con una solución de Ácido Clorhídrico al 10% y luego con agua destilada o desionizada.

6.2 Reactivos y soluciones

6.2.1 Reactivos

- 6.2.1.1 Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$),
- 6.2.1.2 Ácido Nítrico (HNO_3) (Concentración $\geq 65\%$; Densidad 1,42 g/ml),
- 6.2.1.3 Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) (Concentración $\geq 95\%$; Densidad 1,84 g/ml),
- 6.2.1.4 Agua destilada o desionizada,
- 6.2.1.5 Carbón activado libre de Fósforo,
- 6.2.1.6 Fosfato Diácido de Potasio (KH_2PO_4),
- 6.2.1.7 Hidróxido de Amonio (28-29%),
- 6.2.1.8 Metavanadato de Amonio (VO_3NH_4), y
- 6.2.1.9 Molibdato de Amonio Anhidro ($Mo_7O_{24}(NH_4)_6$).

6.2.2 Soluciones

6.2.2.1 Solución Vanadomolíbica

6.2.2.1.1 Solución A: Disolver 20 g de Molibdato de Amonio en 200 ml de agua caliente. Dejar enfriar. Añadir 180 ml de Ácido Nítrico. Dejar enfriar nuevamente;

6.2.2.1.2 Solución B: En otro beaker, disolver 1g de Metavanadato de Amonio en 120 ml de agua caliente;

6.2.2.1.3 Agregar en pequeñas porciones y agitando cada vez, la solución “A” a la solución “B”;

6.2.2.1.4 Transferir a un balón aforado de 1000 ml, enrasar con agua destilada.

6.2.2.2 Solución patrón de Fosfato (200 mg P_2O_5/L)

Esta solución se prepara con Fosfato Diácido de Potasio, estándar primario. Antes de pesar el reactivo, debe secarse (aproximadamente 1 g) en estufa a 105 °C por 2 horas y dejar enfriar luego en un desecador. Es necesario calcular previamente el peso de KH_2PO_4 a utilizar de acuerdo a su pureza. Esto debe hacerse de la siguiente forma: se divide 0,3835 (que sería el peso en g de KH_2PO_4 si fuera 100% puro) entre el porcentaje de pureza del reactivo que se va a emplear y se multiplica por 100. Pesar la cantidad calculada de Fosfato Diácido de Potasio en balanza analítica, con resolución de 0,1 mg y transferirla cuantitativamente a un balón volumétrico de 1000 ml. Diluir hasta el cuello, mezclar y enrasar con agua destilada. Un ml de esta solución contiene 200 μg de P_2O_5 .

6.2.2.3 Solución de trabajo de Fosfato (100 mg P_2O_5/L)

Medir cuantitativamente 50 ml de la solución patrón de Fosfato (200 mg P_2O_5/L) y transferirlos a un balón volumétrico de 100 ml. Diluir hasta la marca con agua destilada y mezclar bien. Un ml de esta solución equivale a 100 μg de P_2O_5 .

6.2.2.4 Solución de Citrato de Amonio Neutro (CAN)

Disolver 370 g de Ácido Cítrico en 1500 ml de agua destilada. Añadir 350 ml de Hidróxido de Amonio (28-29%), dejar enfriar. Ajustar a pH 7,0 con Hidróxido de Amonio (1+4) o con Ácido cítrico al 10 %.

6.2.2.5 Solución de CAN diluida (1+9)

En un balón aforado de 100 ml vierta 10 ml de la solución de CAN. Enrase con agua destilada.

NOTA. Todos los reactivos que se utilizan para este análisis deben ser grado analítico (p.a.). Tomar las previsiones de seguridad indicadas en el Anexo.

7. MATERIAL A ENSAYAR

El material a ensayar consiste en una muestra de fertilizante tomada según la Norma Venezolana COVENIN 244.

8. PROCEDIMIENTO

8.1 Extracción

8.1.1 Triturar en un mortero una porción de la muestra de fertilizante;

8.1.2 Pesar $0,5 \text{ g} \pm 0,0010 \text{ g}$ de la muestra triturada en un beaker de 100 ml;

8.1.3 Añadir 25 ml de la solución de CAN y calentar a temperatura moderada (40-60°C) durante 10 minutos (Ver Nota);

8.1.4 Dejar enfriar y transferir a un balón volumétrico de 250 ml, enrasar con agua destilada, este extracto debe ser agitado antes de usarlo. Debido a que los extractos obtenidos no son estables, se recomienda utilizarlos el mismo día de su preparación;

NOTA. En casos excepcionales pueden obtenerse extractos con mucho material en suspensión. Si esto ocurre, se recomienda filtrar alrededor de 60 ml del extracto, antes de hacer el tratamiento con Carbón activado.

8.1.5 Preparar simultáneamente un blanco que contiene todos los reactivos, menos la muestra y que ha sido sometido al mismo procedimiento analítico;

8.1.6 En un balón aforado de 50 ml agregar 0,2 g de Carbón activado libre de Fósforo y añadir el extracto obtenido previamente hasta el enrase;

8.1.7 Agitar y colocar en baño de María a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}^1$ por un tiempo de 20 minutos;

8.1.8 Transcurrido el tiempo, dejar enfriar y enrasar con agua destilada si es necesario; y

8.1.9 Filtrar una porción suficiente con el objeto de tomar la alícuota para la determinación del Fósforo.

NOTA 1. Se recomienda analizar simultáneamente, como otra muestra, un reactivo estándar grado analítico, para verificar la recuperación del método. Por ejemplo, puede utilizarse el KH_2PO_4 , previamente secado a 105°C por 2 horas y calcular el porcentaje de recuperación mediante la fórmula:

$$\%Rec = \frac{\%P_2O_5}{52,19} \times 100$$

Dónde:

% Rec es el porcentaje de recuperación del P₂O₅ en el estándar;

% P₂O₅ es el porcentaje de Fósforo expresado como Pentóxido de Fósforo obtenido en el análisis;

52,19 es el porcentaje de P₂O₅ teórico en el KH₂PO₄; éste debe ser modificado de acuerdo a la pureza del estándar, el porcentaje de recuperación se considera aceptable si varía entre 96 y 104%.

8.2 DETERMINACIÓN

8.2.1 Preparación de la curva de calibración

8.2.1.1 Medir cuantitativamente volúmenes de 0, 5, 8, 10 y 15 ml de solución de trabajo de Fosfato (100 mg /L) y transferirlos a balones volumétricos de 100 ml para preparar una serie de patrones de 0, 5, 8, 10 y 15 mg/L de P₂O₅;

8.2.1.2 Añadir a cada balón 10 ml de la solución Vanadomolibdica y adicionar 5 ml de la solución de Citrato de Amonio (1+9);

8.2.1.3 Aforar cada balón con agua destilada, tapar y mezclar completamente;

8.2.1.4 Dejar en reposo durante 10 minutos para el desarrollo del color amarillo;

8.2.1.5 Medir la absorbancia de cada patrón en un espectrofotómetro a 400 nm, previa calibración del equipo al valor cero de absorbancia con el patrón de 0 mg/L de P₂O₅. Anotar los resultados obtenidos;

8.2.1.6 Si no se posee un equipo digital, es preferible calibrar el aparato con el blanco de la curva de calibración en 100% de transmitancia y calcular la absorbancia, mediante la fórmula:

$$A = 2 - \log T$$

Dónde:

A es la absorbancia;

T es el % de Transmitancia.

8.2.1.7 Elaborar la curva de calibración "Absorbancia vs. Concentración de P₂O₅".

8.2.2 Análisis de la muestra

8.2.2.1 Medir cuantitativamente del extracto a analizar una alícuota de 5 ml o una apropiada, que contenga entre 0,5 y 1,5 mg de P₂O₅. La siguiente tabla puede servir de guía siempre que el peso de la muestra sea de 0,5 g;

TABLA 1. Estimación del volumen de la alícuota según el contenido de P₂O₅ en la muestra

Rango de P ₂ O ₅ (%)	Volumen de la alícuota (ml)
≤ 9	5
>9 - 15	2
>15 - 29	1
>29	Diluir 25 ml del extracto en 100 ml de agua destilada y tomar un volumen de 2 ml. (Factor = 4).

8.2.2.2 Transferir la alícuota a un balón volumétrico de 100 ml (reservar un balón para preparar un blanco);

8.2.2.3 Continuar como se indica en los pasos 8.2.1.2 al 8.2.1.5 de la preparación de la curva de calibración; y

8.2.2.4 Tratar el blanco de la misma forma que la muestra.

9. EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

9.1 Los resultados se expresan como porcentaje de P₂O₅ disponible (soluble en agua más soluble en Citrato de Amonio) contenido en el fertilizante, calculado de la siguiente manera:

$$\%P_2O_5 = \frac{(C_m - C_b) \times V_t \times F}{100 \times V_a \times G}$$

Dónde:

% P₂O₅ es el contenido de Fósforo disponible (soluble en agua más soluble en Citrato de amonio) en el fertilizante expresado como % de P₂O₅;

C_m mg/L de P₂O₅ en la alícuota analizada, obtenidos mediante la curva de calibración absorbancia vs concentración;

C_b mg/L de P₂O₅ en el blanco, obtenidos mediante la curva de calibración absorbancia vs concentración;

V_t es el volumen total del extracto (ml);

V_a es el volumen de la alícuota (ml);

G es el peso de la muestra (g); y

F es el factor de dilución (en el caso de que se use una alícuota de una solución diluida).

9.2 El Fósforo soluble en citrato se obtiene por diferencia entre el Fósforo disponible y el Fósforo soluble en agua determinado según la Norma COVENIN 1130, calculado de la siguiente manera:

$$\% P_2O_5 \text{ soluble en citrato} = \% P_2O_5 \text{ disponible} - \% P_2O_5 \text{ soluble en agua}$$

10. INFORME

En el informe debe indicarse:

10.1 Ensayo realizado de acuerdo a: “esta Norma”;

10.2 Fecha del ensayo;

10.3 Nombre y fórmula del fertilizante y cualquier otra identificación que lo caracterice;

10.4 Nombre del solicitante del análisis del producto ensayado;

10.5 Porcentaje de P₂O₅ soluble en Citrato calculado;

10.6 Porcentaje de P₂O₅ disponible calculado;

10.7 Nombre del laboratorio donde se efectuó el ensayo; y

10.8 Nombre del analista.

BIBLIOGRAFÍA

Burfield D. R. and Hefter. (1987).Oven drying of Volumetric glassware. J. Chem, Ed. V 64, pág.1054

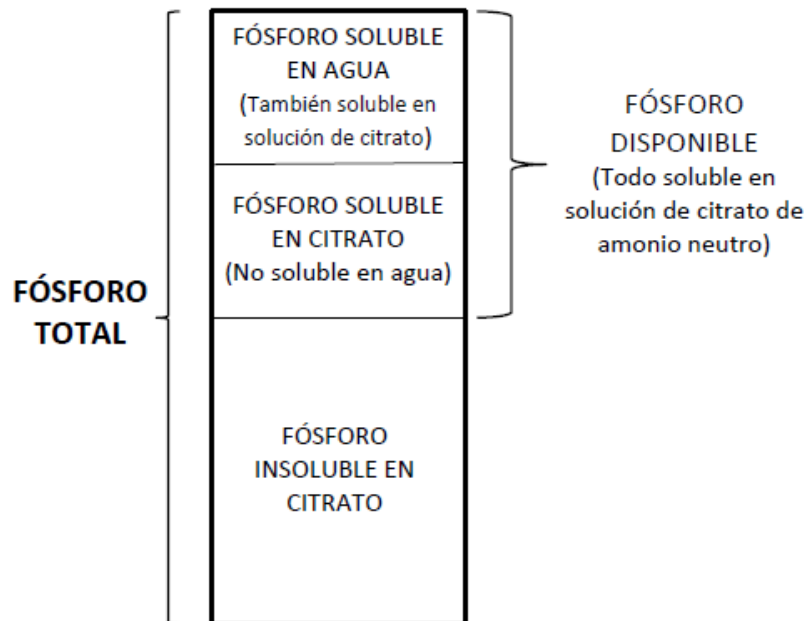
Carrillo de Cori, C. E., M. Ruiz, L. M. Aular, R. Mora, L. Castillo, R Noguera, C. Silva, M. Tovar, T. Díaz, I. E. Arrieche, S. Fernández, O. Gamboa, 2012. Método directo para determinar fósforo disponible en fertilizantes. VENESUELOS, 20 (1 y 2): pág. 5-11.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria. Embrapa, Solos, 1999. Manual de análisis químicas de solos, plantas e fertilizantes, pág. 242-246.



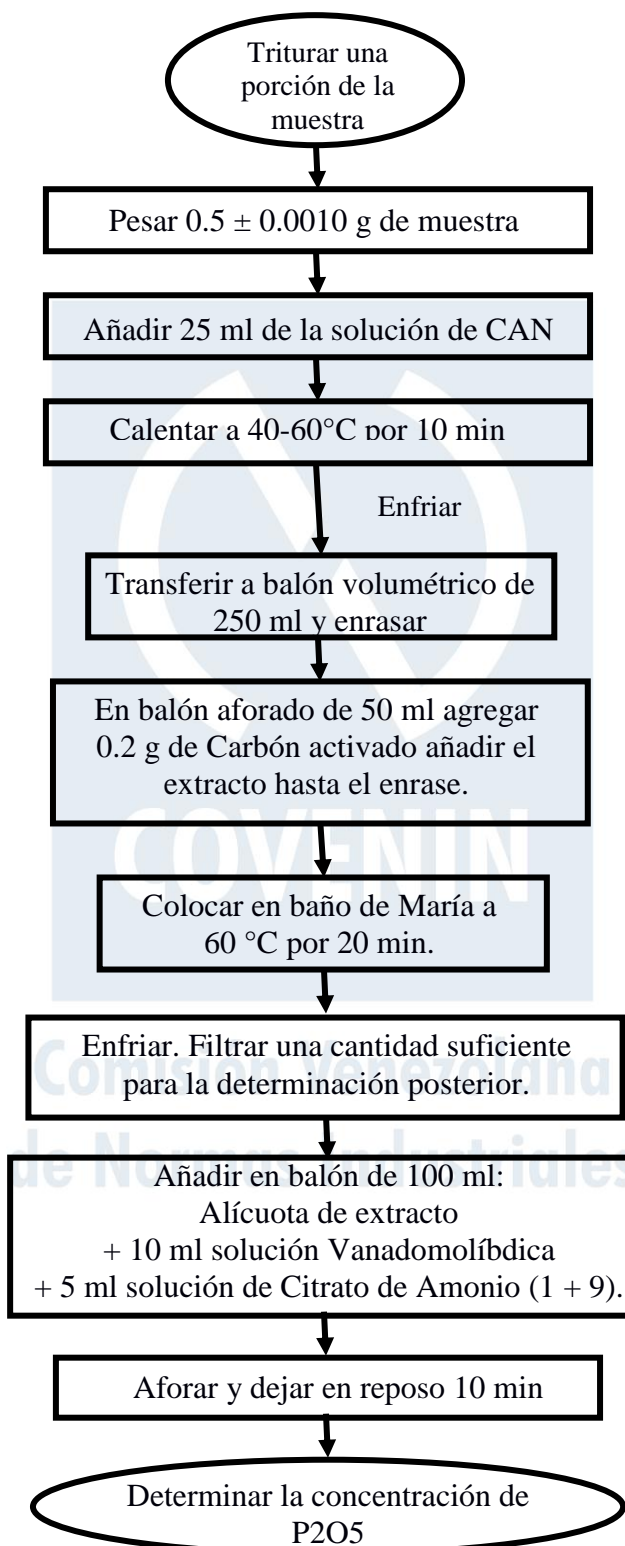
Comisión Venezolana
de Normas Industriales

ANEXO A
FORMAS DE FÓSFORO PRESENTE EN EL FERTILIZANTE



Comisión Venezolana
de Normas Industriales

ANEXO B
DIAGRAMA DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE FÓSFORO SOLUBLE EN
CITRATO DE AMONIO



ANEXO C

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 son comunes para los análisis de Fósforo en fertilizantes inorgánicos. 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.

C.1 Normas de Seguridad Básicas

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/o volátiles. Al trasvasar líquidos con pipeta, siempre 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.

C.2 Primeros Auxilios Generales

En caso de:

C.2.1 Inhalación

Trasladar a la persona afectada hacia áreas con aire fresco.

C.2.2 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.

C.2.3 Contacto con la piel

Secar previamente la zona afectada y lavar cuidadosamente con abundante agua; tratar como quemadura.

C.2.4 Ingestión

Consultar la hoja de seguridad del reactivo involucrado.

C.2.5 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.

C.3 En Caso de Desechos y Derrames

C.3.1 Desechos

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.

C.3.2 Derrames

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).

C.4 Consideraciones Referentes a

C.4.1 Sales

Pueden causar inflamación al contacto prolongado, especialmente con la piel húmeda. No son inflamables ni combustibles. No son compatibles con Ácidos y Bases fuertes, Oxidantes (tales como Percloratos, Peróxidos, Permanganatos, Cloratos, Nitratos, Cloro, Bromo y Flúor); Litio y Trifluoruro de Cloro. El Molibdato de Amonio es, particularmente, incompatible a los metales alcalinos.

TABLA C.1 Consideraciones referentes a las Sales

Nombre del Reactivo	Formula Química	Registro CAS
Fosfato Dihidrogenado de Potasio	KH_2PO_4	CAS 7778-77-0
Metavanadato de Amonio	NH_4VO_3	CAS 7803-55-6
Molibdato de Amonio (Anhidro)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	CAS 12027-76-7
Molibdato de Amonio (4-hidrato)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CAS 12054-85-2
Citrato de Amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	CAS 3012-65-5

CAS: Chemical Abstracts Service.

C.4.2 Ácidos y Bases

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.

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.

Las bases o sustancias alcalinas, reaccionan rápidamente con los ácidos, pueden ser corrosivas al tacto, suelen tener una textura untuosa, algunas pueden conducir la electricidad y tener olores fuertes.

C.4.2.1 Ácido sulfúrico (H_2SO_4) CAS 7664-93-9

Es un líquido altamente corrosivo. Corroe los metales, dando lugar al desprendimiento de Hidrógeno que es altamente explosivo. Es higroscópico, presenta una gran afinidad por el agua, debido a lo cual, produce deshidratación de los compuestos orgánicos a veces tan fuerte que llega a carbonizarlos. No mezclar con HCl. Utilizar guantes de neopreno u otro resistente a derrames y salpicaduras.

C.4.2.2 Ácido nítrico (HNO₃) CAS 7697-37-62

Es un ácido fuerte y como tal reacciona violentamente con las sustancias básicas (Hidróxidos, Óxido de Hierro, Anilinas, Cloratos, etc.) y Sulfuro de Hidrógeno. Ataca la mayoría de los metales. Genera gases de Óxido de Nitrógeno irritantes. Fuertemente corrosivo en contacto con la piel y ojos, produciendo quemaduras, mancha la piel de amarillo por su acción sobre las proteínas. No se recomienda para limpiar material de plástico porque los resquebraja. Utilizar guantes de Cloruro de polivinilo y no de látex.

C.4.2.3 Ácido Clorhídrico (HCl) CAS 7647-01-0

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.

C.4.2.4 Ácido Cítrico (C₆H₈O₇) CAS 5949-29-1

Reacciona exotérmicamente con bases, agentes oxidantes y reductores.

C.4.2.5 Hidróxido de Amonio (NH₃ acuoso) CAS 1336-21-6

Es una solución de amoníaco en agua extremadamente caustica, sus vapores son inflamables. Reacciona de forma violenta con metales pesados y sus sales, ácidos y bases fuertes, Sulfato de Dimetilo y Halógenos. No llenar completamente los recipientes con esta sustancia y destaparlos con cuidado ya que las disoluciones pueden generar presión.

COVENIN

**Comisión Venezolana
de Normas Industriales**