

METODI IV

METODI

DI DETERMINAZIONE

DELL'AZOTO

Metodo IV.1

Determinazione dell'azoto ammoniacale

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare l'azoto ammoniacale.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi azotati, compresi quelli composti in cui l'azoto si trova esclusivamente sotto forma di sali d'ammonio ovvero di sali d'ammonio e di nitrati. Esso non è applicabile a concimi contenenti urea, cianamide od altri composti organici azotati.

3. Principio

Spostamento dell'ammoniaca mediante un eccesso d'idrossido di sodio; distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dell'eccesso d'acido con una soluzione d'idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

4.1. Acido cloridrico diluito: un volume di HCl ($d_{20} = 1.18$ g/ml) e un volume d'acqua.

4.2. Acido solforico: 0,1 mol/l

4.3. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } Per la variante "a".
esente da carbonati: 0,1 mol/l

4.4. Acido solforico: 0,2 mol/l

4.5. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } per la variante "b"
esente da carbonati: 0,2 mol/l (vedere nota 2).

4.6. Acido solforico: 0,5 mol/l

4.7. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } per la variante "c"
esente da carbonati: 0,5 mol/l (vedere nota 2).

4.8. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml).

4.9. *Soluzioni d'indicatore.*

4.9.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B (cancellare la ripetizione): sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.9.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con

acqua ed all'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

4.10. Granuli di pietra pomice lavata in acido cloridrico e calcinata, destinati a favorire una regolare ebollizione.

4.11. Solfato ammonico per analisi.

5. Apparecchiatura

5.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallone a fondo tondo di capacità appropriata collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione dotata di un dispositivo efficace contro il trascinamento di liquido.

Nota 1: I differenti tipi di apparecchi approvati e consigliati per questa determinazione sono riportati ed illustrati con tutte le caratteristiche di costruzione nelle figure 1, 2, 3 e 4.

5.2. Pipette di precisione da 10, 20, 25, 50, 100 e 200 ml.

5.3. Pallone tarato da 500 ml.

5.4. Agitatore rotativo (35-40 rotazioni al minuto).

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. Solubilizzazione

Effettuare sul campione una prova di solubilità in acqua, a temperatura ambiente e nella proporzione del 2% (peso/volume). Pesare quindi a $\pm 0,001$ g, secondo le indicazioni della tabella 1, una quantità pari a 5, 7 o 10 g del campione preparato ed introdurla in un pallone tarato da 500 ml. In funzione del risultato della prova di solubilità procedere come segue:

a) Prodotti completamente solubili in acqua

Aggiungere al pallone la quantità d'acqua occorrente per sciogliere il campione; agitare e, una volta completata la soluzione del campione, portare a volume indi omogeneizzare accuratamente.

b) Prodotti non completamente solubili in acqua

Aggiungere al pallone 50 ml d'acqua e successivamente 20 ml d'acido cloridrico (4.1). Omogeneizzare. Agitare e lasciar riposare fino a cessazione dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica. Aggiungere 400 ml d'acqua ed agitare per mezz'ora nell'agitatore rotativo (5.4). Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Analisi della soluzione

In funzione della variante scelta mettere nella beuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata di acido solforico titolato indicata nella tabella 1. Aggiungere la quantità appropriata della soluzione d'indicatore prescelta (4.9.1 o 4.9.2) ed all'occorrenza acqua per ottenere un volume di almeno 50 ml. L'estremità dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante deve trovarsi sotto la superficie della soluzione.

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni fornite nella

tabella 1, una parte aliquota¹ della soluzione limpida ed introdurla nel pallone dell'apparecchio da distillazione. Aggiungere acqua per ottenere un volume complessivo di circa 350 ml e diversi granelli di pietra pomice per controllare l'ebollizione.

Montare l'apparecchio da distillazione e, prendendo le precauzioni del caso per evitare ogni perdita di ammoniaca, aggiungere al contenuto del pallone di distillazione 10 ml della soluzione concentrata d'idrossido di sodio (4.8) ovvero 20 ml di questo stesso reagente quando per la dissoluzione del campione si siano utilizzati i 20 ml della soluzione d'acido cloridrico (4.1). Scaldare gradualmente il contenuto del pallone per evitare un decorso violento del processo d'ebollizione. Iniziata l'ebollizione distillare alla velocità di circa 100 ml in 10-15 minuti; il volume totale del distillato dovrà essere di circa 250 ml². Quando ogni ulteriore sviluppo d'ammoniaca diventerà improbabile abbassare la beuta di raccolta del distillato fino a che l'estremità dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante venga a trovarsi sopra la superficie del liquido.

Verificare il distillato che passa in seguito per mezzo di un appropriato reagente per assicurarsi che la distillazione dell'ammoniaca sia effettivamente terminata. Lavare l'estremità dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante con un po' d'acqua e titolare l'eccesso d'acido nella beuta con la soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio prescritta per la variante adottata (si veda la nota 2).

Nota 2: Per la titolazione di ritorno si possono impiegare soluzioni titolate di normalità differenti da quelle impiegate nella beuta di raccolta purché i volumi utilizzati nella titolazione non siano per quanto possibile superiori a 40-45 ml.

7.3. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.4. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione di solfato ammonico (4.11) preparata di fresco che contenga la quantità massima d'azoto prescritta per la variante prescelta.

8. **Espressione dei risultati**

Esprimere il risultato analitico in percentuale d'azoto ammoniacale nel concime così come ricevuto per l'analisi.

1 La quantità d'azoto ammoniacale contenuta nella parte aliquota prelevata secondo la tabella 1 sarà pari a circa:
- 0,05 g per la variante "a",
- 0,10 g per la variante "b",
- 0,20 g per la variante "c".

2 La portata d'acqua del refrigerante andrà regolata in modo da garantire un flusso continuo di prodotti di condensazione. Si dovrà cercare di effettuare la distillazione in 30-40 minuti.

9. Allegati

Come indicato nella nota 1 in calce al punto 5.1 “Apparecchiatura” le figure 1, 2, 3 e 4 riguardano le caratteristiche di costruzione dei diversi tipi d'apparecchi di distillazione riportati nel presente documento.

Tabella 1. Determinazione dell'azoto ammoniacale e dell'azoto ammoniacale e nitrico nei concimi
Tabella delle pesate, delle diluizioni e dei calcoli
da effettuare per ciascuna delle varianti “a”, “b” e “c” del metodo

Variante “a”

Quantità massima approssimativa d'azoto da distillare: 50 mg.

Acido solforico 0,1 mol/l nella beuta di raccolta del distillato: 50 ml.

Titolazione dell'arresto con NaOH o KOH: 0,1 mol/l.

Titolo dichiarato del concime (% N)	Pesata (g)	Diluizione (ml)	Prelievo per la distillazione (ml)	Espressione dei risultati [% N = (50 - A) F]
0 - 5	10	500	50	$(50 - A) \times 0.14$
5 - 10	10	500	25	$(50 - A) \times 0.28$
10 - 15	7	500	25	$(50 - A) \times 0.40$
15 - 20	5	500	25	$(50 - A) \times 0.56$
20 - 40	7	500	10	$(50 - A) \times 1.00$

Ai fini della formula d'espressione del risultato vale quanto segue:

50 o 35 = millilitri di soluzione titolata d'acido solforico nella beuta di raccolta del distillato;

A = millilitri d'idrossido di sodio o di potassio utilizzati nella titolazione di ritorno;

F = fattore che comprende pesata, diluizione, parte aliquota prelevata ed equivalente volumetrico.

Variante “b”

Quantità massima approssimativa d'azoto da distillare: 100 mg.

Acido solforico 0,2 mol/l nella beuta di raccolta del distillato: 50 ml.

Titolazione dell'arresto con NaOH o KOH: 0,2 mol/l.

Titolo dichiarato del concime (% N)	Pesata (g)	Diluizione (ml)	Prelievo per la distillazione (ml)	Espressione dei risultati [% N = (50 - A) F]
0 - 5	10	500	100	$(50 - A) \times 0.14$
5 - 10	10	500	50	$(50 - A) \times 0.28$
10 - 15	7	500	50	$(50 - A) \times 0.40$
15 - 20	5	500	50	$(50 - A) \times 0.56$
20 - 40	7	500	20	$(50 - A) \times 1.00$

Ai fini della formula d'espressione del risultato vale quanto segue:

50 o 35 = millilitri di soluzione titolata d'acido solforico nella beuta di raccolta del distillato;

A = millilitri d'idrossido di sodio o di potassio utilizzati nella titolazione di ritorno;

F = fattore che comprende pesata, diluizione, parte aliquota prelevata ed equivalente volumetrico.

Variante "c"

Quantità massima approssimativa d'azoto da distillare: 200 mg.

Acido solforico 0,5 mol/l nella beuta di raccolta del distillato: 35 ml.

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH: 0,5 mol/l.

Titolo dichiarato del concime (% N)	Pesata (g)	Diluizione (ml)	Prelievo per la distillazione (ml)	Espressione dei risultati [% N = (35 - A) F]
0 - 5	10	500	200	$(35 - A) \times 0.175$
5 - 10	10	500	100	$(35 - A) \times 0.350$
10 - 15	7	500	100	$(35 - A) \times 0.500$
15 - 20	5	500	100	$(35 - A) \times 0.700$
20 - 40	5	500	50	$(35 - A) \times 1.400$

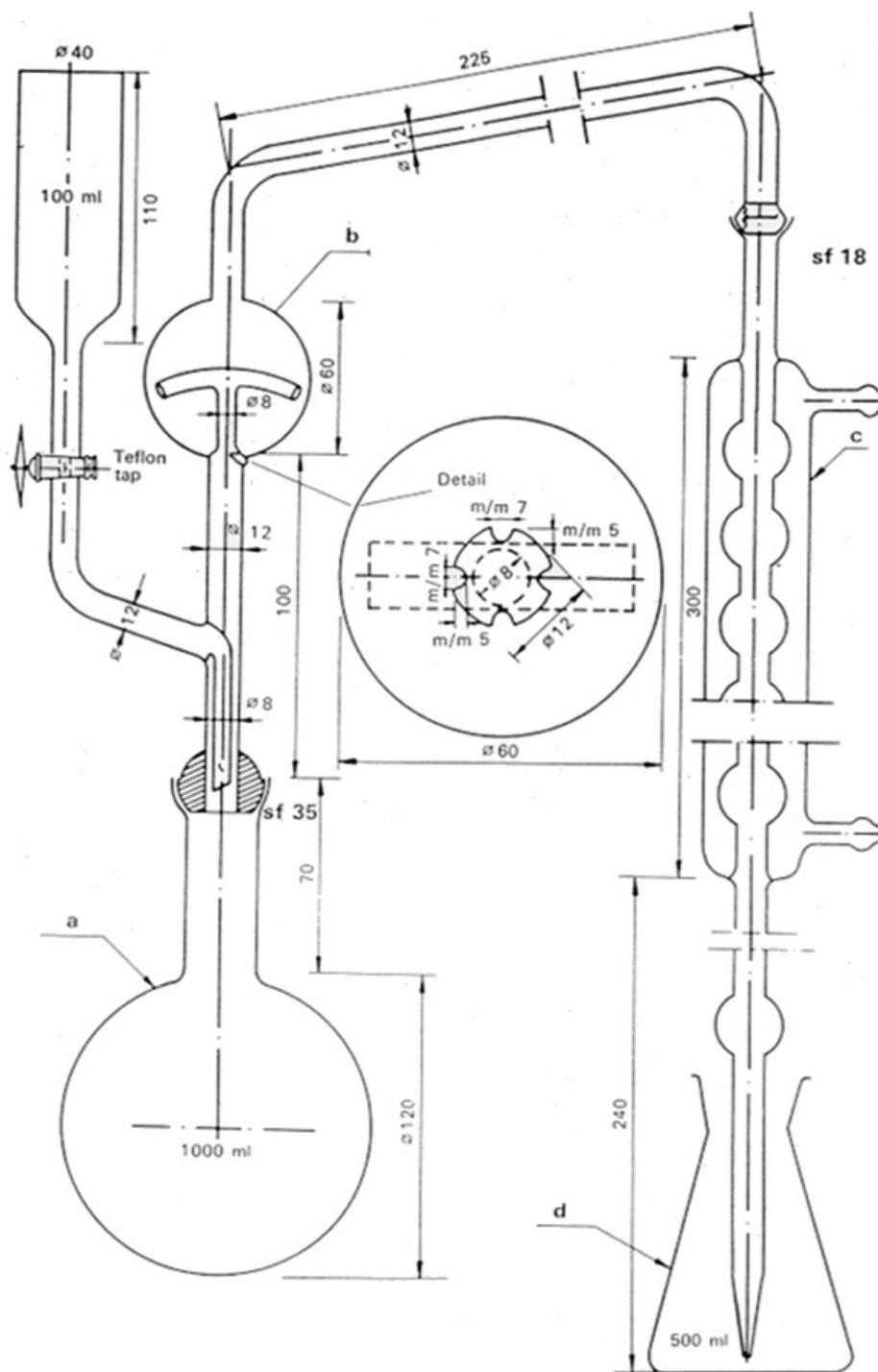
Ai fini della formula d'espressione del risultato vale quanto segue:

50 o 35 = millilitri di soluzione titolata d'acido solforico nella beuta di raccolta del distillato;

A = millilitri d'idrossido di sodio o di potassio utilizzati nella titolazione di ritorno;

F = fattore che comprende pesata, diluizione, parte aliquota prelevata ed equivalente volumetrico.

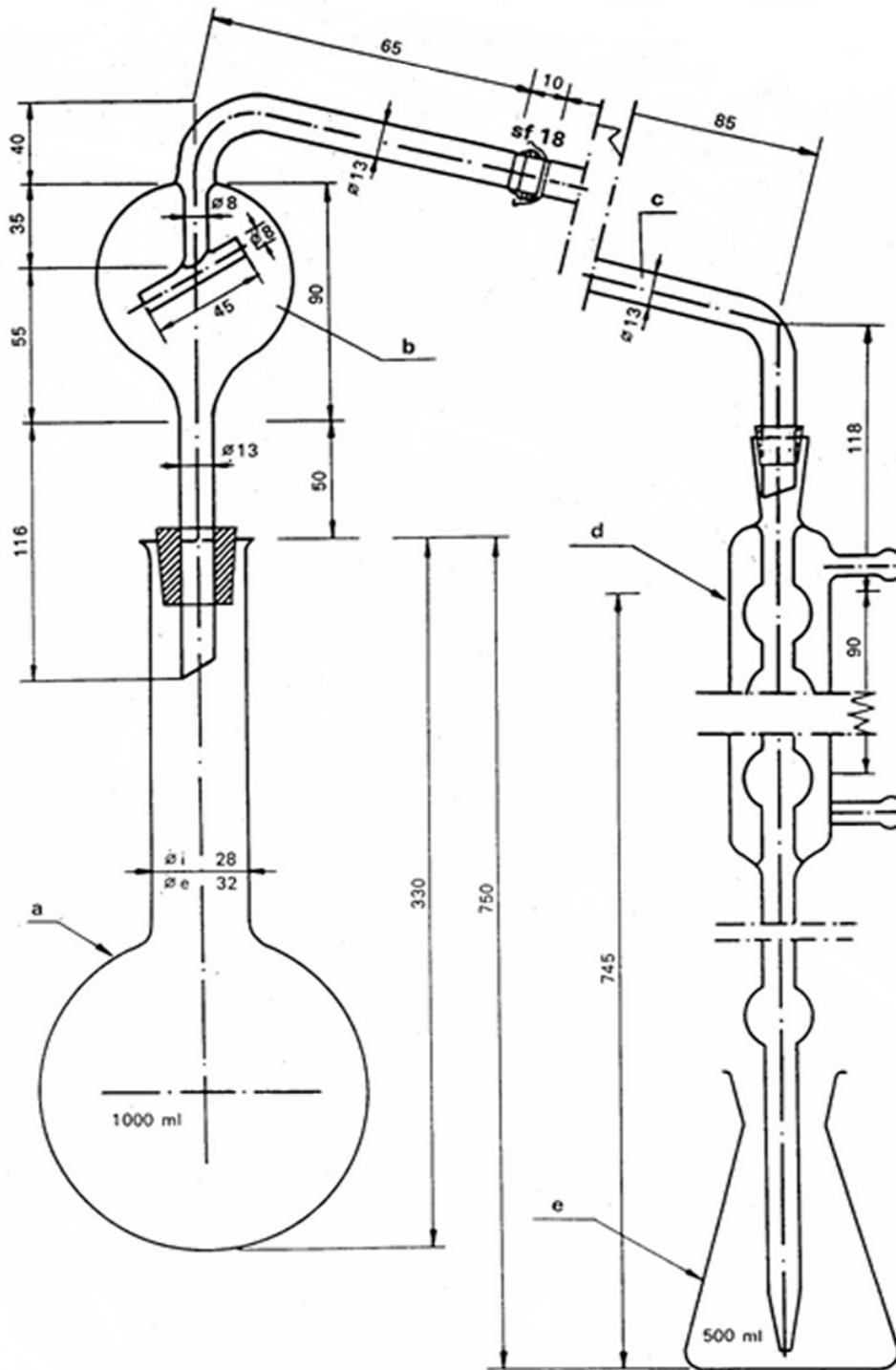
Figura 2



- Pallone da 1000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con giunto sferico «35».
- Tubo d'alimentazione (bolla da distillazione) dotato di bolla di sicurezza e munito di un giunto sferico «35» all'entrata e di un giunto sferico «18» all'uscita, collegato su un lato ad un imbuto dotato di rubinetto in teflon per l'introduzione dell'idrossido di sodio.
- Refrigerante a sei bolle munito di un giunto sferico «18» all'entrata e collegato all'uscita ad un'allunga di vetro per mezzo di un piccolo raccordo di gomma.
- Beuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

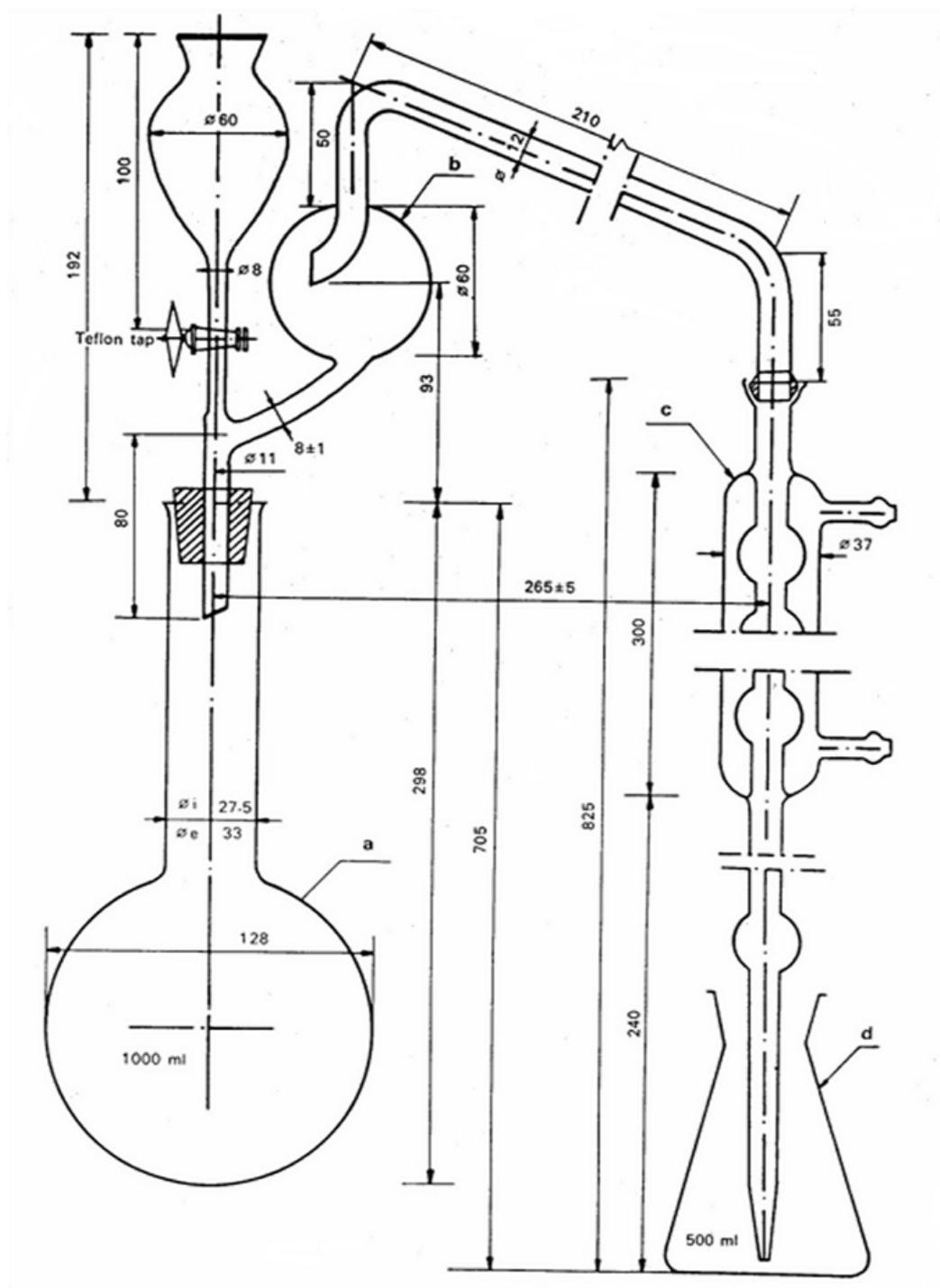
L'apparecchio è realizzato in vetro al borosilicato.

Figura 3



- Pallone da 750 a 1000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.
 - Tubo d'alimentazione (bolla da distillazione) dotato di bolla di sicurezza e giunto sferico «18» all'uscita.
 - Tubo di raccordo a gomito dotato di giunto sferico «18» all'entrata e tagliato "a becco di flauto" all'uscita per la giunzione al refrigerante (il raccordo al tubo d'alimentazione può essere realizzato anche mediante un tubo di gomma al posto del giunto sferico).
 - Refrigerante a sei bolle collegato all'uscita ad un'allungia di vetro per mezzo di un piccolo raccordo di gomma.
 - Beuta da 500 ml per la raccolta del distillato.
- L'apparecchio è realizzato in vetro al borosilicato.

Figura 4



- a) Pallone da 1,000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.
 - b) Tubo d'alimentazione (bolla da distillazione) dotato di bolla di sicurezza e giunto sferico «18» all'uscita, collegato su un lato ad un imbuto dotato di rubinetto in teflon per l'introduzione dell'idrossido di sodio (il giunto sferico per il raccordo al refrigerante può esser sostituito da un appropriato raccordo di gomma);
 - c) Refrigerante a sei bolle munito di un giunto sferico «18» all'entrata, collegato all'uscita ad un'allunga di vetro per mezzo di un raccordo di gomma (quando il collegamento al tubo d'alimentazione è realizzato per mezzo di un raccordo di gomma il giunto sferico può venir sostituito con un collo svasato di diametro appropriato).
 - d) Beuta da 500 ml per la raccolta del distillato.
- L'apparecchio è realizzato in vetro al borosilicato.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.1

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.1

Metodo IV.2

Determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale secondo Ulsch

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Ulsch.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi azotati, compresi quelli composti, in cui l'azoto si trova esclusivamente sotto forma nitrica o sotto forma ammoniacale e nitrica.

3. Principio

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti ad ammoniaca per mezzo di ferro metallico in ambiente acido, e spostamento dell'ammoniaca così formata per aggiunta di un eccesso d'idrossido di sodio. Distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto d'acido solforico titolato. Titolazione dell'eccesso d'acido solforico per mezzo di una soluzione d'idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

- 4.1. Acido cloridrico diluito: un volume di HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) e un volume d'acqua.
- 4.2. Acido solforico: 0,1 mol/l
- 4.3. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,1 mol/l
- 4.4. Soluzione d'acido solforico contenente circa il 30 % di H₂SO₄ (peso/volume), esente da ammoniaca.
- 4.5. Polvere di ferro ridotto all'idrogeno (la quantità prescritta di ferro deve poter ridurre almeno 0,05 g d'azoto nitrico).
- 4.6. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml).
- 4.7. Soluzioni d'indicatore.
 - 4.7.1. Indicatore misto.

Soluzione A: Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).
 - 4.7.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95 °, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare.

Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

- 4.8. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.
- 4.9. Nitrato di sodio per analisi.

5. **Apparecchiatura**

Si veda il metodo IV.1 “Determinazione dell’azoto ammoniacale”.

6. **Preparazione del campione**

Si veda il metodo I.3.

7. **Modo di operare**

7.1. *Solubilizzazione*

Si veda il metodo IV.1 “Determinazione dell’azoto ammoniacale”.

7.2. *Modo di operare*

Mettere nella beuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata di acido solforico titolato indicata nella tabella 1 del metodo IV.1 (variante “a”), indi aggiungere la quantità appropriata della soluzione d’indicatore prescelta (4.7.1 o 4.7.2). L’estremità dell’allunga raccordata all’uscita del refrigerante deve trovarsi sotto la superficie dell’acido titolato nella beuta.

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare una parte aliquota della soluzione limpida seguendo le indicazioni della tabella 1 del metodo IV.1, variante “a”, ed introdurla nel pallone dell’apparecchio da distillazione. Aggiungere 350 ml d’acqua, 20 ml della soluzione di acido solforico al 30 % (4.4), agitare ed aggiungere 5 g ferro ridotto (4.5). Lavare il collo del pallone con diversi millilitri d’acqua e chiudere il pallone con un piccolo imbuto di vetro a gambo lungo. Scaldare su bagnomaria bollente per un’ora e poi lavare il gambo dell’imbuto con qualche millilitro d’acqua.

Prendendo le precauzioni del caso per evitare ogni perdita di ammoniaca, aggiungere al contenuto del pallone di distillazione 50 ml della soluzione concentrata d’idrossido di sodio (4.6) ovvero 60 ml di questo stesso reagente quando per la dissoluzione del campione si siano utilizzati 20 ml dell’acido cloridrico (1+1) (4.1). Montare l’apparecchio da distillazione. Distillare l’ammoniaca secondo il procedimento descritto per il metodo IV.1.

7.3. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco (senza campione) nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.4. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell’apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione di nitrato di sodio (4.9) preparata di fresco contenente da 0,045 a 0,050 g d’azoto.

8. **Espressione dei risultati**

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto nitrico o di azoto ammoniacale e nitrico riuniti contenuta nel concime tal quale ricevuto per l’analisi.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.2.1

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV , Metodo 2.2.1

Metodo IV.3

Determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale secondo Arnd

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Arnd (modificato per le tre varianti "a", "b" e "c").

2. Campo di applicazione

Si veda il metodo IV.2.

3. Principio

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti ad ammoniaca in soluzione acquosa neutra per mezzo di una lega metallica composta per il 60 % di rame (Cu) e per il 40 % di magnesio (Mg) (lega di Arnd) in presenza di cloruro di magnesio.

Distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato. Titolazione dell'eccesso di acido solforico per mezzo di una soluzione d'idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

4.1. Acido cloridrico diluito (eliminare la ripetizione): 1 volume di HCl ($d_{20} = 1,18$) più 1 volume d'acqua.

4.2. Acido solforico: 0,1 mol/l

4.3. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } Per la variante "a".
esente da carbonati: 0,1 mol/l

4.4. Acido solforico: 0,2 mol/l

4.5. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } per la variante "b"
esente da carbonati: 0,2 mol/l (vedere nota 2, metodo IV.1).

4.6. Acido solforico: 0,5 mol/l

4.7. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } per la variante "c"
esente da carbonati: 0,5 mol/l (vedere nota 2, metodo IV.1).

4.8. Soluzione d'idrossido di sodio: circa 2 mol/l.

4.9. Lega di Arnd per analisi, polverizzata, con granulometria inferiore ad 1 mm.

4.10. *Soluzione di cloruro di magnesio al 20 %*

In una beuta da un litro sciogliere 200 g di cloruro di magnesio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) in circa 600-700 ml d'acqua. Per impedire la formazione di schiuma aggiungere 15 g di solfato di magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

A dissoluzione avvenuta aggiungere 2 g d'ossido di magnesio e qualche granello di pietra pomice per evitare l'ebollizione a scosse, indi concentrare la sospensione per ebollizione fino a circa 200 ml, così da eliminare qualsiasi traccia d'ammoniaca eventualmente presente nei Reattivi. Dopo raffreddamento portare al volume di un litro e filtrare.

4.11. Soluzioni d'indicatore.

4.11.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.11.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95 °, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

4.11.3. Soluzione d'indicatore "rosso Congo".

Sciogliere 3 g di rosso Congo in un litro d'acqua calda ed all'occorrenza filtrare dopo raffreddamento. Questo indicatore può esser usato al posto dei due precedenti nella neutralizzazione degli estratti acidi prima della distillazione, usandone 0,5 ml ogni 100 ml di soluzione da neutralizzare.

4.12. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.

4.13. Nitrato di sodio per analisi.

5. Apparecchiatura

Si veda il metodo IV.1 "Determinazione dell'azoto ammoniacale".

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Si veda il metodo IV.1 "Determinazione dell'azoto ammoniacale".

7.2. Analisi della soluzione

In funzione della variante scelta mettere nella beuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata di acido solforico titolato indicata nella tabella 1 del metodo IV.1. Aggiungere la quantità appropriata della soluzione d'indicatore prescelta (4.11.1 o 4.11.2) e da ultimo l'acqua occorrente per ottenere un volume di almeno 50 ml. L'estremità dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante deve trovarsi sotto la superficie della soluzione.

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni fornite nella tabella 1, una parte aliquota della soluzione limpida ed introdurla nel pallone dell'apparecchio da distillazione.

Aggiungere acqua per ottenere un volume complessivo di circa 350 ml (vedere nota 1), 10 g di lega di Arnd (4.9), 50 ml di soluzione di cloruro di magnesio (4.10) e qualche granello di pietra pomice (4.12). Raccordare rapidamente il pallone all'apparecchio da distillazione e scaldare delicatamente per circa 30 minuti, indi aumentare la fiamma e distillare l'ammoniaca prolungando l'operazione per circa un'ora. Trascorso questo

tempo il residuo nel pallone dovrebbe avere una consistenza sciropposa. Una volta terminata la distillazione titolare la quantità d'acido in eccesso nella beuta di raccolta del distillato secondo le indicazioni del metodo IV.1.

Nota 1: Quando la soluzione del campione di concime è acida (aggiunta dei 20 ml di HCl (1 + 1) (4.1) allo scopo di dissolvere il campione) la parte aliquota prelevata per l'analisi andrà neutralizzata come segue: aggiungere nel pallone di distillazione contenente la parte aliquota prelevata circa 250 ml d'acqua, la quantità necessaria di una delle soluzioni d'indicatore (4.11.1, 4.11.2 o 4.11.3) ed agitare con cura.

Neutralizzare utilizzando la soluzione 2 mol/l d'idrossido di sodio (4.8) e acidificare nuovamente con una goccia della soluzione di acido cloridrico (1 + 1) (4.1). Procedere quindi come indicato al punto 7.2 (seconda riga).

7.3. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco (senza campione) nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.4. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una soluzione di nitrato di sodio (4.13) preparata di fresco che contenga da 0,050 a 0,150 g di azoto nitrico in funzione della variante prescelta.

8. **Espressione dei risultati**

Si veda il metodo IV.2.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.2.2

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.2.2

Metodo IV.4

Determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale secondo Devarda

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare azoto nitrico ed azoto ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Devarda (modificato per le tre varianti "a", "b" e "c").

2. Campo di applicazione

Si veda il metodo IV.2.

3. Principio

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti ad ammoniaca in soluzione fortemente alcalina per mezzo di una lega metallica composta per il 45 % di alluminio (Al), per il 5 % di zinco (Zn) e per il 50 % di rame (Cu) (lega di Devarda). Distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato. Titolazione dell'eccesso di acido solforico per mezzo di una soluzione d'idrossido di sodio o di potassio di normalità nota

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

4.1. Acido cloridrico diluito (eliminare la ripetizione): 1 volume di HCl ($d_{20} = 1,18$) più 1 volume d'acqua.

4.2. Acido solforico: 0,1 mol/l

4.3. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } Per la variante "a".
esente da carbonati: 0,1 mol/l

4.4. Acido solforico: 0,2 mol/l

4.5. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } per la variante "b"
esente da carbonati: 0,2 mol/l (vedere nota 2, metodo IV.1).

4.6. Acido solforico: 0,5 mol/l

4.7. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, } per la variante "c"
esente da carbonati: 0,5 mol/l (vedere nota 2, metodo IV.1).

4.8. *Lega di Devarda per analisi*

Polvere, con una granulometria tale che il 90 - 100 % passi attraverso un setaccio con maglie di apertura inferiore a 0,25 mm ed il 50 a 75 % passi attraverso un setaccio con maglie di apertura inferiore a 0,075 mm.

Si raccomanda l'impiego di confezioni già pronte da non più di 100 g.

4.9. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30% di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml).

4.10. *Soluzioni d'indicatore.*

4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro. Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare.

Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

4.11. Alcol etilico a 95-96°.

4.12. Nitrato di sodio per analisi.

5. Apparecchiatura

Si veda il metodo IV.1.

5.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallone a fondo tondo di capacità appropriata, collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione dotata di un dispositivo efficace contro il trascinarsi di liquido e munito altresì di un gorgogliatore ad acqua sulla beuta di raccolta del distillato per impedire qualsiasi perdita d'ammoniaca.

Il tipo d'apparecchio approvato per questa determinazione è riportato e descritto con tutte le caratteristiche di costruzione nella figura 5.

5.2. Pipette di precisione da 10, 20, 25, 50, 100 e 200 ml.

5.3. Pallone tarato da 500 ml.

5.4. Agitatore rotativo (da 35 a 40 rotazioni al minuto).

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Si veda il metodo IV.1 "Determinazione dell'azoto ammoniacale".

7.2. Analisi della soluzione

La quantità d'azoto nitrico presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi della soluzione non deve superare la quantità massima risultante dalla tabella 1.

In funzione della variante scelta mettere nella beuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata di acido solforico titolato indicata nella tabella 1. Aggiungere la quantità appropriata della soluzione d'indicatore prescelta (4.10.1 o 4.10.2) e da ultimo l'acqua occorrente per ottenere un volume di 50 ml. L'estremità dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante deve trovarsi sotto la superficie della soluzione. Riempire il gorgogliatore di acqua distillata.

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni fornite nella tabella 1 del metodo IV.1, una parte aliquota della soluzione limpida ed introdurla nel pallone dell'apparecchio da distillazione.

Aggiungere l'acqua occorrente ad ottenere un volume complessivo di 250-300 ml, 5 ml di alcol etilico (4.11) e 4 g di lega di Devarda (4.8) (si veda la nota 2).

Prendendo le precauzioni del caso per evitare perdite di ammoniaca, aggiungere al pal-

lone circa 30 ml della soluzione d'idrossido di sodio al 30 % (4.9) ed eventualmente, nel caso di solubilizzazione acida del campione, una quantità supplementare sufficiente a neutralizzare la quantità d'acido cloridrico (4.1) presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi. Congiungere il pallone di distillazione all'apparecchio, assicurarsi della tenuta dei raccordi ed agitare con precauzione il pallone per mescolarne il contenuto. Scaldare quindi a fiamma moderata in modo che lo sviluppo d'idrogeno diminuisca apprezzabilmente dopo circa mezz'ora e che il liquido nel pallone cominci a bollire. Continuare la distillazione aumentando la fiamma cosicché almeno 200 ml di liquido distillino in circa 30 minuti (senza comunque superare i 45 minuti di distillazione). Una volta terminata la distillazione staccare dall'apparecchio la beuta di raccolta del distillato, lavare l'allunga ed il gorgogliatore recuperando quantitativamente il liquido in esso contenuto che, assieme alle acque di lavaggio, verrà aggiunto al distillato. Titolare quindi l'eccesso d'acido nella beuta di raccolta secondo il metodo IV.1.

Nota 2: In presenza di sali di calcio, come nel caso del nitrato di calcio e del nitrato ammonico calcareo, prima della distillazione vanno aggiunti 0,700 g di fosfato di sodio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) per ogni g di campione presente nella parte aliquota allo scopo d'impedire la formazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

7.3. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

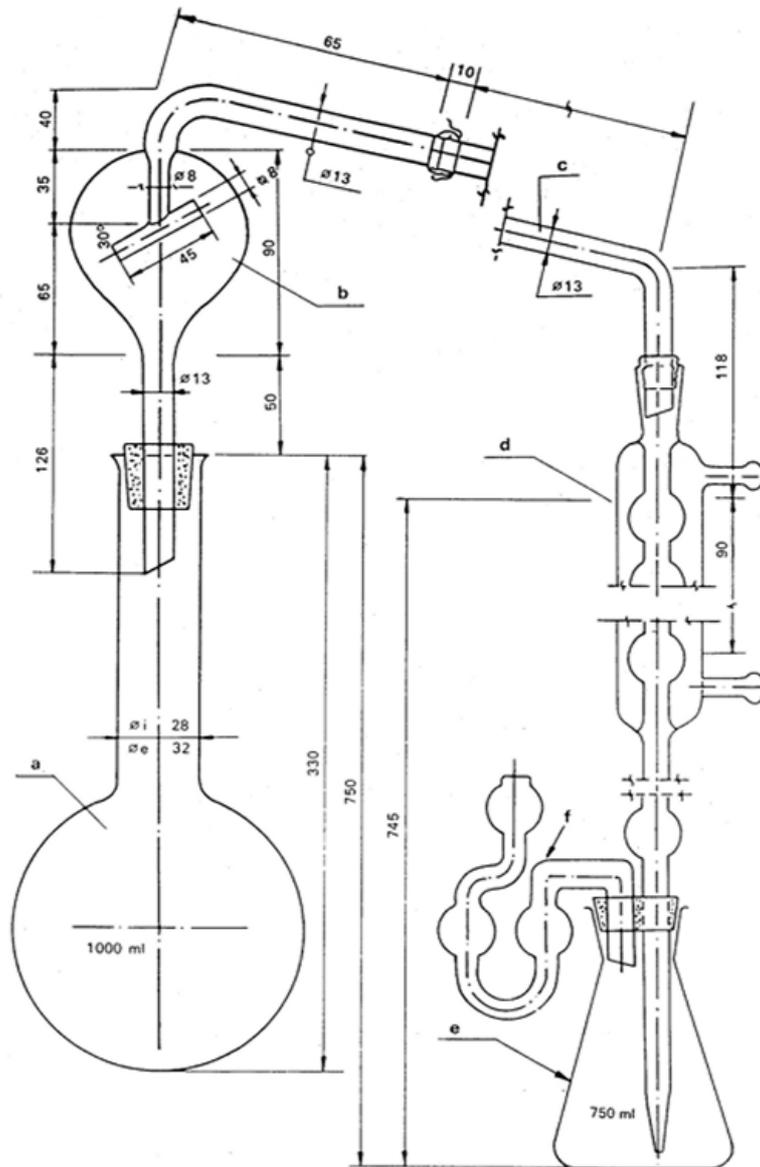
7.4. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione di nitrato di sodio (4.12) preparata di fresco che contenga da 0,050 a 0,150 g di azoto nitrico in funzione della variante prescelta.

8. **Espressione dei risultati**

Si veda il metodo IV.2.

Figura 5



- a) Pallone da 750 (1000) ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.
 - b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) dotato di bolla di sicurezza e giunto sferico «18» all'uscita.
 - c) Tubo di raccordo a gomito dotato di giunto sferico «18» all'entrata e tagliato "a becco di flauto" all'uscita per la giunzione al refrigerante (il raccordo al tubo di alimentazione può essere realizzato anche mediante un tubo di gomma al posto del giunto sferico).
 - d) Refrigerante a sei bolle collegato all'uscita per mezzo di un piccolo raccordo di gomma ad un'allunga di vetro montata su un tappo di gomma, che porta a sua volta ad un gorgogliatore.
 - e) Beuta da 750 ml per la raccolta del distillato.
 - f) Gorgogliatore ad acqua per evitare perdite di ammoniac.
- L'apparecchio è realizzato in vetro al borosilicato.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.2.3

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.2.3

Metodo IV.5

Determinazione dell'azoto totale nella calciocianammide esente da nitrati

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare l'azoto totale nella calciocianamide esente da nitrati.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica esclusivamente alla calciocianamide esente da nitrati.

3. Principio

Dopo l'attacco secondo Kjeldahl, l'azoto ammoniacale formatosi viene spostato dalla soluzione mediante aggiunta d'idrossido di sodio, distillato, raccolto e dosato in una soluzione titolata d'acido solforico.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

- 4.1. Acido solforico concentrato ($d_{20} = 1.54$ g/ml). un volume di acido solforico ($d_{20} = 1.84$ g/ml) in dieci volumi d'acqua.
- 4.2. Solfato di potassio per analisi.
- 4.3. Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4 g per determinazione, od una quantità equivalente di solfato di rame idrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), pari a 0,95-1,25 g per determinazione.
- 4.4. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml).

4.5. Acido solforico: 0,1 mol/l	}	Per la variante "b" (vedere nota IV.1).
4.6. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,1 mol/l		
4.7. Acido solforico: 0,2 mol/l	}	per la variante "b" (vedere nota 2, metodo IV.1).
4.8. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,2 mol/l		
4.9. Acido solforico: 0,5 mol/l	}	per la variante "c" (vedere nota 2, metodo IV.1).
4.10. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,5 mol/l		

4.11. Soluzioni d'indicatore.

4.11.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.11.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare. All'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

4.12. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.

4.13. Solfocianato di potassio per analisi.

5. Apparecchiatura

5.1. Apparecchio di distillazione (si veda il metodo IV.1 "Determinazione dell'azoto ammoniacale").

5.2. Pallone di attacco di Kjeldahl di capacità appropriata, a collo lungo.

5.3. Pipette di precisione da 50, 100 e 200 ml.

5.4. Pallone tarato da 250 ml.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi*

Pesare con l'approssimazione di 0,001 g 1 g del campione e trasferirlo nel pallone di Kjeldahl. Aggiungere 50 ml d'acido solforico diluito (4.1), da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.2) ed il catalizzatore prescritto (4.3). Scaldare lentamente per scacciare l'acqua e mantenere ad ebollizione moderata per due ore, indi lasciar raffreddare e diluire con 100-150 ml d'acqua. Raffreddare ancora, travasare quantitativamente la sospensione in un pallone tarato da 250 ml, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. *Analisi della soluzione*

Servendosi di una pipetta tarata di precisione prelevare, in funzione della variante scelta (si veda il metodo IV.1), 50, 100 o 200 ml della soluzione filtrata ottenuta nel modo sopra descritto, e distillare l'ammoniaca secondo le indicazioni fornite per il metodo IV.1, previa aggiunta nel pallone da distillazione di una quantità della soluzione di NaOH (4.4) sufficiente a garantirne la presenza in forte eccesso.

7.3. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco (senza campione) nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.4. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione titolata di solfocianato di potassio (4.13) che corrisponda all'incirca alla concentrazione d'azoto nel campione.

8. Espressione dei risultati

Esprimere il risultato analitico in percentuale d'azoto (N) nel concime così come ricevuto per

l'analisi, avvalendosi delle formule seguenti.

Variante "a"

$$\% N = (50 - A) \times 0,7$$

Variante "b"

$$\% N = (50 - A) \times 0,7$$

Variante "c":

$$\% N = (35 - A) \times 0,875$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo IV.1.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.3.1

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.3.1

Metodo IV.6

Determinazione dell'azoto totale nella calciocianammide nitrata

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare l'azoto totale nella calciocianammide nitrata.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica alla calciocianammide contenente nitrati.

3. Principio

L'attacco diretto secondo Kjeldahl non può essere applicato alle diverse varietà di calciocianammide contenente nitrati. Per questo motivo i nitrati sono ridotti ad ammoniaca prima dell'attacco secondo Kjeldahl per mezzo di ferro metallico e di cloruro stannoso.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

4.1. Acido solforico ($d_{20} = 1,84$ g/ml).

4.2. Polvere di ferro ridotto all'idrogeno.

4.3. Solfato di potassio finemente polverizzato per analisi.

4.4. Acido solforico: 0,1 mol/l

4.5. Soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati: 0,1 mol/l } Per la variante "b" (vedere nota IV.1).

4.6. Acido solforico: 0,2 mol/l

4.7. Soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,2 mol/l } per la variante "b" (vedere nota 2, metodo IV.1).

4.8. Acido solforico: 0,5 mol/l

4.9. Soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati: 0,5 mol/l } per la variante "c" (vedere nota 2, metodo IV.1).

4.10. Soluzioni d'indicatore.

4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

4.11. *Soluzione di cloruro stannoso.*

Sciogliere 120 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 400 ml di acido cloridrico concentrato ($d_{20} = 1,18\text{g/ml}$) e portare ad un litro con acqua. La soluzione deve risultare perfettamente limpida e va preparata immediatamente prima dell'uso. È indispensabile verificare il potere riducente del cloruro stannoso.

Nota: A tale scopo sciogliere 0,5 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2 ml di acido cloridrico concentrato ($d_{20} = 1,18\text{g/ml}$) e portare a 50 ml con acqua. Aggiungere quindi 5 g di sale di Rochelle (tartrato doppio di potassio e di sodio) nonché una quantità di bicarbonato di sodio per analisi sufficiente a rendere la soluzione alcalina al tornasole.

Titolare con una soluzione di iodio 0,1 mol/l in presenza di salda d'amido come indicatore.

1 ml di soluzione di iodio 0,1 mol/l corrisponde a 0,01128 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Almeno l'80% dello stagno totale presente nella soluzione così preparata deve trovarsi allo stato bivalente. Per la titolazione si dovranno quindi utilizzare almeno 35 ml di soluzione di iodio 0,1 mol/l.

4.12. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30% di NaOH ($d_{20} = 1,33\text{ g/ml}$).

4.13. *Soluzione campione nitrico-ammoniacale.*

Pesare 2,500 g di nitrato di potassio per analisi e 10,160 g di solfato di ammonio per analisi e trasferirli in un pallone tarato di precisione da 250 ml. Scioglierli in acqua e portare al volume di 250 ml con acqua. 1 ml di questa soluzione contiene 0,01 g di azoto.

4.14. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.

5. **Apparecchiatura**

Si veda il metodo IV.5.

6. **Preparazione del campione**

Si veda il metodo I.3.

7. **Modo di operare**

7.1. *Solubilizzazione*

Pesare 1 g del campione con l'approssimazione di 0,001 g e trasferirlo nel pallone di Kjeldahl. Aggiungere 0,5 g di polvere di ferro (4.2) e 50 ml della soluzione di cloruro stannoso (4.11), agitare e lasciar riposare per mezz'ora. Durante questo periodo agitare dopo 10 e 20 minuti. Aggiungere quindi 10 g di solfato di potassio (4.3) e 30 ml d'acido solforico (4.1); portare ad ebollizione e proseguire l'attacco per un'ora dopo la comparsa di fumi bianchi. Lasciar raffreddare e diluire con 100-150 ml d'acqua. Travasare quantitativamente la sospensione in un pallone tarato da 250 ml, raffreddare, portare a volume con acqua, agitare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto. Invece di travasare a questo punto la sospensione in un pallone tarato per applicare poi le varianti "a", "b" o "c" descritte nel metodo IV.1, l'azoto ammoniacale di questa soluzione può anche venir distillato direttamente, previa aggiunta nel pallone da distillazione di una quantità di soluzione d'idrossido di sodio (4.12) sufficiente a garantirne la presenza in forte eccesso.

7.2. *Analisi della soluzione*

Servendosi di una pipetta tarata di precisione prelevare, in funzione della variante scelta (si veda il metodo IV.1), 50, 100 o 200 ml della soluzione filtrata ottenuta nel modo sopra

descritto, e distillare l'ammoniaca secondo le indicazioni fornite per il metodo IV.1, previa aggiunta nel pallone di distillazione di una quantità della soluzione di NaOH (4.12) sufficiente a garantirne la presenza in forte eccesso.

7.3. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco (senza campione) nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.4. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione titolata di contenente quantità d'azoto ammoniacale e nitrico paragonabili alle quantità d'azoto nitrico e cianamidico contenute nella calciocianamide nitrata.

A tale scopo trasferire 20 ml della soluzione titolata (4.13) nel pallone di Kjeldahl. Effettuare l'analisi seguendo la tecnica descritta ai punti 7.1 e 7.2.

8. **Espressione dei risultati**

Esprimere il risultato analitico in percentuale d'azoto (N) nel concime così come ricevuto per l'analisi, avvalendosi delle formule seguenti.

Variante "a"

$$\% N = (50 - A) \times 0,7$$

Variante "b"

$$\% N = (50 - A) \times 0,7$$

Variante "c":

$$\% N = (35 - A) \times 0,875$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo IV.1.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.3.2

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.3.2

Metodo IV.7

Determinazione dell'azoto totale nell'urea

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare l'azoto totale nell'urea.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica esclusivamente a concimi a base di urea che siano esenti da nitrati.

3. Principio

L'urea viene trasformata quantitativamente in ammoniaca per ebollizione in presenza d'acido solforico. L'ammoniaca così ottenuta è spostata da una soluzione alcalina per distillazione ed il distillato viene raccolto in una soluzione titolata d'acido solforico caratterizzata da un eccesso d'acido. Si procede quindi a titolare l'acido eccedente per mezzo di una soluzione alcalina titolata.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

4.1. Acido solforico ($d_{20} = 1,84$ g/ml).

4.2. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml).

4.3. Acido solforico: 0,1 mol/l

4.4. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,1 mol/l

} Per la variante "b"
(vedere nota IV.1).

4.5. Acido solforico: 0,2 mol/l

4.6. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,2 mol/l

} per la variante "b"
(vedere nota 2, metodo IV.1).

4.7. Acido solforico: 0,5 mol/l

4.8. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati: 0,5 mol/l

} per la variante "c"
(vedere nota 2, metodo IV.1).

4.9. Soluzioni d'indicatore.

4.9.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.9.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare. All'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

- 4.10. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.
- 4.11. Urea per analisi.

5. Apparecchiatura

- 5.1. Apparecchio da distillazione (si veda il metodo IV.1 “Determinazione dell’azoto ammoniacale”).
- 5.2. Pallone tarato da 500 ml.
- 5.3. Pipette di precisione da 25, 50 e 100 ml.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. Solubilizzazione

Pesare, con l’approssimazione di 0,001 g, 2,5 g del campione, trasferirli in un pallone di Kjeldahl da 300 ml ed inumidirli con 20 ml d’acqua. Aggiungere, agitando, 20 ml d’acido solforico concentrato (4.1) e qualche granulo di pietra pomice. Per evitare eventuali spruzzi chiudere il collo del pallone con un piccolo imbuto di vetro a gambo lungo e scaldare quindi, dapprima dolcemente, poi vivamente, fino allo sviluppo di fumi bianchi (da 30 a 40 minuti).

Dopo raffreddamento diluire con 100-150 ml d’acqua. Travasare quantitativamente il liquido in un pallone tarato da 500 ml, trascurando l’eventuale insolubile; lasciar raffreddare fino al raggiungimento della temperatura ambiente. Portare a volume con acqua, omogeneizzare e, all’occorrenza, filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2. Analisi della soluzione

Servendosi di una pipetta tarata di precisione trasferire nel pallone di distillazione, in funzione della variante scelta (si veda il metodo IV.1), 50, 100 o 200 ml della soluzione filtrata ottenuta nel modo sopra descritto, e distillare l’ammoniaca secondo le indicazioni fornite per il metodo IV.1, previa aggiunta nel pallone da distillazione di una quantità della soluzione di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml) (4.2) sufficiente a garantirne la presenza in forte eccesso.

7.3. Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco (senza campione) nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.4. Prove di controllo

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell’apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione di urea per analisi (4.11) preparata di fresco.

8. Espressione dei risultati

Esprimere il risultato analitico in percentuale d’azoto (N) nel concime così come ricevuto per l’analisi, avvalendosi delle formule seguenti.

Variante “a”

$$\% N = (50 - A) \times 1,12$$

Variante “b”

$$\% N = (50 - A) \times 1,12$$

Variante “c”:

$$\% N = (35 - A) \times 1,40$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo IV.1.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.3.3

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.3.3

Metodo IV.8

Determinazione dell'azoto cianamidico

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare l'azoto cianamidico.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile alla calciocianamide ed alla calciocianamide nitrata.

3. Principio

L'azoto cianamidico viene precipitato sotto forma di composto argentario e dosato nel precipitato per mezzo del metodo di Kjeldahl.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da qualsiasi composto azotato.

4.1. Acido acetico glaciale.

4.2. Soluzione d'ammoniaca contenente il 10 % d'ammoniaca gassosa in massa ($d_{20} = 0,96$ g/ml).

4.3. *Soluzione d'argento ammoniacale secondo Tollens.*

Mescolare 500 ml di una soluzione di nitrato d'argento (AgNO_3) al 10% in acqua con 500 ml della soluzione d'ammoniaca al 10 % (4.2).

Non esporre inutilmente questa soluzione all'azione della luce, non scaldarla senza necessità e conservarla per quanto possibile al riparo dall'aria. Di norma la soluzione si conserva per diversi anni e fino a quando si mantiene limpida il reagente è di buona qualità.

4.4. Acido solforico concentrato ($d_{20} = 1,84$ g/ml).

4.5. Solfato di potassio per analisi.

4.6. Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4 g per determinazione, od una quantità equivalente di solfato di rame pentaidrato, pari a 0,95-1,25 g per determinazione.

4.7. Soluzione d'idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml).

4.8. Acido solforico: 0,1 mol/l

4.9. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio: 0,1 mol/l

4.10. *Soluzioni d'indicatore.*

4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua

ed all'occorrenza filtrare. All'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

- 4.11. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.
- 4.12. Solfocianato di potassio per analisi.

5. Apparecchiatura

- 5.1. Apparecchio da distillazione (si veda il metodo IV.1 "Determinazione dell'azoto ammoniacale").
- 5.2. Pallone tarato da 500 ml (ad es. pallone di Stohmann).
- 5.3. Pallone di attacco di Kjeldahl di capacità appropriata (da 300 a 500 ml), a collo lungo.
- 5.4. Pipetta di precisione da 50 ml.
- 5.5. Agitatore rotativo (da 35 a 40 rotazioni al minuto).

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Provvedimenti di sicurezza*

Quando s'intenda far uso di qualsiasi soluzione d'argento ammoniacale è tassativamente prescritto l'impiego di occhiali di sicurezza. Non appena sulla superficie della soluzione si dovesse formare una fine pellicola è possibile che agitando la soluzione si produca un'esplosione ed è quindi di rigore la massima cautela.

7.2. *Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi*

Pesare, con l'approssimazione di 0,001g, 2,5 g del campione e trasferirli in un piccolo mortaio di vetro; per mezzo di un pestello spappolare il campione tre volte con acqua, decantando ogni volta il liquido in un pallone tarato di Stohmann da 500 ml. Lavare con acqua per mezzo di una spruzzetta mortaio, pestello ed imbuto adoperati nell'operazione in modo da trasferire quantitativamente il campione nel suddetto pallone tarato di Stohmann. Portare al volume di circa il 400 ml con acqua, indi aggiungere 15 ml d'acido acetico (4.1). Agitare per due ore nell'agitatore rotativo (5.5).

Portare al volume di 500 ml con acqua, mescolare e filtrare su filtro asciutto in un recipiente asciutto.

L'analisi andrà effettuata quanto più rapidamente possibile.

7.3. *Analisi della soluzione*

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare 50 ml del filtrato e trasferirli in un beaker da 250 ml.

Alcalinizzare leggermente per mezzo della soluzione d'ammoniaca (4.2) ed aggiungere agitando 30 ml della soluzione d'argento ammoniacale secondo Tollens (4.3) calda allo scopo di precipitare il composto argentario giallo della cianamide.

Lasciar riposare fino all'indomani, filtrare e lavare il precipitato con acqua fredda fino alla totale scomparsa dell'ammoniaca dal filtrato.

Introdurre quindi filtro e precipitato, ancora umidi, in un pallone di Kjeldahl, aggiungervi da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.5), il catalizzatore (4.6) nella dose prescritta e successivamente 50 ml d'acqua e 25 ml d'acido solforico concentrato (4.4).

Scaldare lentamente, agitando leggermente, fino ad incipiente ebollizione. Aumentare la fiamma e fare bollire fino a che il contenuto del pallone diventi incolore o verde pallido. Prolungare l'ebollizione per un'ora, poi lasciar raffreddare.

Trasvasare quantitativamente il liquido dal pallone di attacco al pallone da distillazione, aggiungere qualche granulo di pietra pomice (4.11) e diluire con acqua fino a complessivi 350 ml circa. Omogeneizzare e raffreddare.

Distillare l'ammoniaca secondo il metodo IV.1, variante "a", previa aggiunta nel pallone da distillazione di una quantità della soluzione di NaOH (4.7) sufficiente a garantirne la presenza in forte eccesso.

7.4. *Prova in bianco*

Effettuare una prova in bianco (senza campione) nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.5. *Prove di controllo*

Prima di effettuare le analisi controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una parte aliquota di una soluzione titolata di solfocianato di potassio (4.12) corrispondente a 0,05 g d'azoto.

8. **Espressione dei risultati**

Esprimere il risultato analitico in percentuale d'azoto cianamidico nel concime così come ricevuto per l'analisi, avvalendosi della formula seguente:

$$\% N = (50 - A) \times 0.56$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo IV.1.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.4

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.4

Metodo IV.9

Determinazione spettrofotometrica del biureto nell'urea

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare il biureto nell'urea.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile esclusivamente all'urea.

3. Principio

In un ambiente alcalino ed in presenza di tartrato di sodio e di potassio il biureto forma con il rame bivalente un composto rameico violetto. L'estinzione della soluzione è misurata ad una lunghezza d'onda di circa 546 nm (nanometri).

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica ed ammoniacca. La qualità dell'acqua riveste particolare importanza per questa determinazione.

4.1. Alcol metilico per analisi.

4.2. Soluzione titolata d'acido solforico: circa 0,1 mol/l.

4.3. Soluzione d'idrossido di sodio, circa 0,1 mol/l:

4.4. *Soluzione alcalina di tartrato di sodio e di potassio.*

In un pallone tarato da un litro sciogliere 40 g d'idrossido di sodio per analisi in 500 ml d'acqua. Lasciar raffreddare ed aggiungere 50 g di tartrato di sodio e di potassio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Portare a volume. Lasciar riposare 24 ore prima dell'uso.

4.5. *Soluzione di solfato di rame.*

In un pallone tarato da un litro sciogliere 15 g di solfato di rame ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in 500 ml d'acqua e portare poi a volume.

4.6. *Soluzione campione di biureto preparata di fresco.*

In un pallone tarato da 250 ml sciogliere 0,250 g di biureto puro³ in acqua. Portare al volume di 250 ml. 1 ml di questa soluzione contiene 0,001 g di biureto.

4.7. *Soluzione d'indicatore:*

In un pallone tarato da 100 ml sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare per eliminare l'eventuale insoluto.

5. Apparecchiatura

5.1. Spettrofotometro o fotometro a filtri, di sensibilità e precisione sufficienti a consentire misure riproducibili con un'approssimazione inferiore a 0,5% T.

3 Il biureto può venir purificato in via preliminare mediante lavaggio prima con una soluzione ammoniacale al 10% e poi con acetone, e successivamente essiccato sotto vuoto.

- 5.2. Palloni tarati da 100, 250 e 1000 ml.
- 5.3. Pipette tarate di precisione da 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml o buretta di precisione da 25 ml graduata in ventesimi di ml.
- 5.4. Beaker da 250 ml.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Curva di taratura*

Servendosi di pipette tarate di precisione trasferire in una serie di 7 palloni tarati da 100 ml parti aliquote della soluzione campione di biureto (4.6) pari a 0, 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml. Portare a circa 50 ml con acqua, aggiungere un a goccia d'indicatore (4.7) e neutralizzare, all'occorrenza, con l'acido solforico 0,1 mol/l (4.2). Aggiungere quindi, agitando, 20 ml della soluzione alcalina di tartrato (4.4) e successivamente 20 ml della soluzione di solfato di rame (4.5).

Nota: Per aggiungere queste soluzioni ci si dovrà servire di due burette di precisione o, meglio ancora, di due pipette tarate di precisione.

Portare al volume di 100 ml con acqua distillata, omogeneizzare e lasciar riposare per 15 minuti a $30 \pm 2^\circ\text{C}$.

Servendosi della soluzione titolata "0" di biureto come liquido di confronto effettuare le misure fotometriche di ogni soluzione alla lunghezza d'onda di circa 546 nm, usando vaschette di spessore appropriato.

Tracciare la curva di taratura riportando in ordinate le estinzioni specifiche ed in ascisse le corrispondenti quantità di biureto, espresse in mg.

7.2. *Preparazione della soluzione da analizzare*

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 10 g del campione e sciogliere con circa 150 ml d'acqua in un pallone tarato da 250 ml. Portare a volume ed all'occorrenza filtrare.

Nota 1: Se nella pesata effettuata sono presenti più di 0,015 g d'azoto ammoniacale sciogliere la sostanza in un beaker da 250 ml con 50 ml di alcol metilico (4.1). Ridurre per evaporazione ad un volume di circa 25 ml. Travasare quantitativamente in un pallone tarato da 250 ml e portare a volume con acqua. All'occorrenza filtrare per filtro a pieghe asciutto in recipiente asciutto.

Nota 2: Eliminazione dell'opalescenza: l'eventuale presenza di sostanze colloidali può dar luogo a difficoltà durante la filtrazione. In tal caso la soluzione da sottoporre all'analisi va preparata nel modo seguente: sciogliere la sostanza pesata in 150 ml d'acqua, aggiungere 2 ml d'acido cloridrico 1 mol/l e filtrare la soluzione attraverso due filtri piani a porosità molto fine in un pallone tarato da 250 ml. Lavare i filtri con acqua fino a volume. Procedere poi come indicato al punto 7.3.

7.3. *Analisi della soluzione*

In funzione del titolo presunto di biureto prelevare dalla soluzione preparata di cui al punto 7.2, servendosi di una pipetta tarata di precisione, una quantità di 25 o 50 ml in un pallone tarato da 100 ml e neutralizzare all'occorrenza per mezzo di una delle due soluzioni da 0,1 mol/l (4.2 o 4.3) secondo il caso, utilizzando come indicatore il rosso metile, ed aggiungere poi, con la medesima precisione usata nel tracciare la curva di taratura, 20 ml della soluzione alcalina di tartrato di sodio e di potassio (4.4) e 20 ml della soluzione di solfato di rame (4.5). Portare a volume, omogeneizzare accuratamente e lasciar

riposare 15 minuti a 30 2°C. Effettuare quindi le misure fotometriche e calcolare il contenuto di biureto presente nell'urea.

8. Espressione dei risultati

$$\% \text{ biureto} = \frac{C \times 2.5}{V}$$

dove:

“C” è la massa del biureto, in mg, ricavata dalla curva di taratura,
“V” è il volume della parte aliquota prelevata.

9. Allegati

Se J_0 è l'intensità del fascio monocromatico di raggi (di lunghezza d'onda determinata) prima del suo passaggio attraverso un corpo trasparente e J l'intensità di questo stesso fascio di raggi dopo il passaggio, si definisce:

- trasparenza: $T = \frac{J}{J_0}$

- opacità: $O = \frac{J_0}{J}$

- estinzione: $E = \log O$

- estinzione specifica (estinzione riferita all'unità di spessore dello strato attraversato): $k = \frac{E}{S}$

- costante di estinzione: $K = \frac{E}{C \times S}$

dove:

S = spessore dello strato attraversato espresso in centimetri,

C = concentrazione in mg per litro,

K = costante di estinzione caratteristica di ogni sostanza (legge di Lambert-Beer).

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.5

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.5

Metodo IV.10

Determinazione delle diverse forme di azoto in uno stesso campione in concimi contenenti azoto sotto forma nitrica, ammoniacale, ureica e cianamidica

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare le diverse forme d'azoto presenti contemporaneamente in un concime.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a qualsiasi concime di cui all'allegato I, Reg. CE 2003/2003, contenente azoto in varie forme.

3. Principio

3.1. Azoto totale, solubile ed insolubile

In base alla lista dei concimi (allegato I, Reg. CE 2003/2003), questa determinazione è limitata ai prodotti contenenti calciocianamide.

3.1.1. In assenza di nitrati: mineralizzazione diretta secondo Kjeldahl.

3.1.2. In presenza di nitrati: mineralizzazione secondo Kjeldahl preceduta da riduzione dei nitrati con ferro metallico e cloruro stannoso.

In entrambi i casi l'ammoniaca si determina secondo le modalità descritte nel metodo IV.1.

Nota: Se all'analisi si riscontrasse la presenza di una quantità d'azoto insolubile corrispondente a più dello 0,5 % si dovrà concludere che il concime contiene altre forme d'azoto che non figurano nell'elenco dell'allegato I, Reg. CE 2003/2003.

3.2. Forme d'azoto solubile

Sulla soluzione risultante da un'unica pesata del campione si determinano, in diverse parti aliquote:

3.2.1. l'azoto totale solubile:

3.2.1.1. in assenza di nitrati, per mineralizzazione diretta della soluzione secondo Kjeldahl;

3.2.1.2. in presenza di nitrati, per mineralizzazione secondo Kjeldahl preceduta da riduzione dei nitrati secondo Ulsch. In entrambi i casi l'ammoniaca si determina secondo le modalità descritte nel metodo IV.1;

3.2.2. l'azoto totale solubile eccettuato l'azoto nitrico: mineralizzazione secondo Kjeldahl preceduta da eliminazione dell'azoto nitrico con solfato ferroso in ambiente acido; l'ammoniaca si determina secondo le modalità descritte nel metodo IV.1;

3.2.3. l'azoto nitrico per differenza:

3.2.3.1. in assenza di cianamide, fra i risultati ottenuti operando come descritto ai punti 3.2.1.2 e 3.2.2 oppure tra il dato dell'azoto totale solubile (3.2.1.2) e la somma dell'azoto ammoniacale e dell'azoto ureico (3.2.4 + 3.2.5),

3.2.3.2. in presenza di cianamide, fra i risultati ottenuti operando come descritto ai punti 3.2.1.2 e 3.2.2 oppure tra il dato dell'azoto totale solubile (3.2.1.2) e la somma dei risultati ottenuti operando come descritto ai punti 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;

- 3.2.4. l'azoto ammoniacale:
- 3.2.4.1. in presenza unicamente di azoto ammoniacale e di azoto ammoniacale più azoto nitrico, operando come descritto nel metodo IV.1.
- 3.2.4.2. in presenza d'azoto ureico e/o cianamidico, per distillazione a freddo in corrente d'aria preceduta da leggera alcalinizzazione. L'ammoniaca viene raccolta su acido solforico titolato e determinata operando come descritto nel metodo IV.1;
- 3.2.5. l'azoto ureico:
- 3.2.5.1. per trasformazione in azoto ammoniacale mediante ureasi e successiva titolazione con acido cloridrico,
oppure
- 3.2.5.2. gravimetricamente per precipitazione con xantidrololo: l'azoto del biureto, coprecipitato, può esser assimilato all'azoto ureico senza che ciò comporti errori di rilievo, dato che nei concimi composti è di norma presente in concentrazioni molto deboli,
oppure
- 3.2.5.3. per differenza in base alla seguente tabella:
- 3.2.6. l'azoto cianamidico, per precipitazione come composto argenteo: l'azoto nel precipitato, secondo Kjeldahl.

4. Reattivi

Caso	Azoto nitrico	Azoto ammoniacale	Azoto cianamidico	Differenza
1	Assente	Presente	Presente	(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	Presente	Presente	Presente	(3.2.2) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	Assente	Presente	Assente	(3.2.1.1) - (3.2.4.2)
4	Presente	Presente	Assente	(3.2.2) - (3.2.4.2)

Acqua distillata o demineralizzata.

- 4.1. Solfato di potassio per analisi.
- 4.2. Polvere di ferro ridotto all'idrogeno (la quantità prescritta deve poter ridurre almeno 50 mg d'azoto nitrico).
- 4.3. Solfocianato di potassio per analisi.
- 4.4. Nitrato di potassio per analisi.
- 4.5. Solfato ammonico per analisi.
- 4.6. Urea per analisi.
- 4.7. Acido solforico diluito 1:1 in volume: un volume di acido solforico ($d_{20} = 1.84$ g/ml) in dieci volumi d'acqua.
- 4.8. Soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l.
- 4.9. Soluzione concentrata d'idrossido di sodio. Soluzione acquosa al 30 % (p/v) circa di NaOH, esente da ammoniaca.
- 4.10. Soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati, 0,2 mol/l.
- 4.11. *Soluzione di cloruro stannoso.*
Sciogliere 120 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 400 ml di acido cloridrico concentrato ($d_{20} = 1,18$ g/ml) e portare ad un litro con acqua. La soluzione deve risultare perfettamente limpida e va preparata immediatamente prima dell'uso.

Nota: È indispensabile verificare il potere riducente del cloruro stannoso. A tale scopo sciogliere 0,5 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2 ml di acido cloridrico concentrato ($d_{20} = 1,18$ g/ml) e portare a 50 ml con acqua. Aggiungere quindi 5 g di sale di Rochelle (tartrato doppio di potassio e di sodio) nonché una quantità di bicarbonato di sodio per analisi sufficiente a rendere la soluzione alcalina al tornasole.

Titolare con una soluzione di iodio 0,1 mol/l in presenza di salda d'amido come indicatore.

1 ml di soluzione di iodio 0,1 mol/l corrisponde a 0,01128 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Almeno l'80% dello stagno totale presente nella soluzione così preparata deve trovarsi allo stato bivalente. Per la titolazione si dovranno quindi utilizzare almeno 35 ml di soluzione di iodio 0,1 mol/l.

4.12. Acido solforico ($d_{20} = 1,84$ g/ml).

4.13. Acido cloridrico diluito: mescolare 1 volume d'acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) con un volume d'acqua.

4.14. Acido acetico (96-100%).

4.15. Soluzione d'acido solforico contenente circa il 30 % di H_2SO_4 (p/v).

4.16. Solfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in cristalli.

4.17. Soluzione titolata d'acido solforico 0,1 mol/l.

4.18. Alcol ottilico.

4.19. Soluzione satura di carbonato di potassio.

4.20. Soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati, 0,1 mol/l.

4.21. Soluzione satura d'idrossido di bario.

4.22. Soluzione di carbonato di sodio al 10% (p/v).

4.23. Acido cloridrico, 2 mol/l.

4.24. Soluzione titolata d'acido cloridrico: 0,1 mol/l.

4.25. *Soluzione di ureasi.*

Sospendere 0,5 g di ureasi attiva in 100 ml d'acqua distillata. Portare a pH = 5,4, misurato al pHmetro, per mezzo della soluzione di acido cloridrico 0,1 mol/l (4.24).

4.26. *Xantidrol.*

Soluzione al 5% in alcol etilico o metilico (4.31) (non utilizzare prodotti con elevata percentuale d'insolubile). La soluzione si conserva per tre mesi in bottiglia ermetica al riparo dalla luce.

4.27. Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4 g per determinazione, od una quantità equivalente di solfato di rame idrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), pari a 0,95-1,25 g per determinazione.

4.28. Granuli di pietra pomice lavati in acido cloridrico e calcinati, destinati a favorire una regolare ebollizione.

4.29. *Soluzioni d'indicatore.*

4.29.1. Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro. Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.29.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con

acqua ed all'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.

4.30. *Cartine indicatrici.*

Al tornasole, al blu di bromotimolo (od altre, sensibili ai pH da 6 ad 8).

4.31. *Alcol etilico o metilico a 95%.*

5. **Apparecchiatura**

5.1. *Apparecchio da distillazione.*

Si veda il metodo IV.1.

5.2. *Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammoniacale secondo il punto 7.2.5.3 (si veda la figura 6).*

L'apparecchio è costituito da un recipiente a collo normalizzato, di forma speciale, munito di tubo laterale chiudibile, di un tubo di raccordo con bolla laterale di sicurezza e di un tubo perpendicolare per l'introduzione dell'aria. Invece che per mezzo di raccordi normalizzati i tubi possono esser collegati al recipiente con un tappo di gomma forata. È importante dare una forma conveniente alla parte terminale dei tubi di arrivo giacché le bollicine di gas devono risultare perfettamente ripartite nelle soluzioni contenute nel recipiente e nella beuta di raccolta. Il miglior dispositivo è costituito da estremità fungiformi di ridotte dimensioni, aventi un diametro esterno di 20 mm e provviste ai margini di sei fori da 1 mm.

5.3. *Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico per mezzo dell'ureasi secondo il punto (7.2.6.1).*

L'apparecchio consiste in un beuta da 300 ml, munita di un imbuto separatore a rubinetto e di un piccolo gorgogliatore (si veda la figura 7).

5.4. Agitatore rotativo (35-40 rotazioni al minuto).

5.5. pH-metro.

5.6. Stufa termostatica.

5.7. Vetreria:

- pipette da 2, 5, 10, 20, 25, 50 e 100 ml,
- palloni di Kjeldahl a collo lungo da 300 e 500 ml,
- palloni tarati da 100, 250, 500 e 1 000 ml,
- crogioli filtranti di vetro sinterizzato; porosità: da 5 a 15 μm ,
- mortai di vetro.

6. **Preparazione del campione**

Si veda il metodo I.3.

7. **Modo di operare**

7.1. *Azoto totale, solubile ed insolubile*

7.1.1. In assenza di nitrati

7.1.1.1. Attacco

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità del campione contenente al massimo 100 mg d'azoto e trasferirla nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1).

Aggiungere da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.1), il catalizzatore (4.27) e qualche granello di pietra pomice (4.28). Aggiungere quindi 50 ml d'acido solforico diluito (4.7) e mescolare compiutamente. Scaldare, dapprima moderatamente fino a quando sia cessata l'eventuale formazione di schiuma, e successivamente in modo da ottenere un'ebollizione regolare che andrà mantenuta per un'ora dopo la completa chiarificazione, evitando per mezzo di periodiche agitazioni che particelle di sostanza organica aderiscano alle pareti del pallone. Trascorso il tempo prescritto lasciar raffreddare, indi aggiungere cautamente, agitando, circa 350 ml d'acqua. Agitare nuovamente per garantire che la dissoluzione sia quanto più completa possibile. Lasciar raffreddare e collegare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1).

7.1.1.2. Distillazione dell'ammoniaca

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire nella beuta di raccolta dell'apparecchio 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.8), indi aggiungere l'indicatore prescelto (4.29.1 o 4.29.2). Assicurarsi che l'estremità del raccordo del refrigerante si trovi almeno 1 cm sotto il livello della soluzione nella beuta di raccolta.

Prendendo le precauzioni del caso per evitare ogni perdita d'ammoniaca, aggiungere cautamente al pallone da distillazione una quantità della soluzione concentrata d'idrossido di sodio (4.9) sufficiente ad alcalinizzare fortemente il liquido (generalmente bastano 120 ml; a distillazione ultimata il liquido restante nel pallone dev'essere ancora marcatamente alcalino). Regolare il riscaldamento del pallone in modo da distillare 150 ml di liquido in mezz'ora. Controllare per mezzo di una cartina indicatrice (4.30) che la distillazione sia completa; qualora non sia così, distillare ulteriori 50 ml e ripetere il controllo, continuando fino ad ottenere una reazione neutra alla cartina (4.30). A questo punto abbassare la beuta di raccolta, distillare ancora qualche ml di liquido e lavare l'estremità del raccordo al refrigerante. Titolare l'eccesso d'acido nella beuta di raccolta per mezzo della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l (4.10) fino a quando l'indicatore non vira di colore.

7.1.1.3. Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.1.1.4. Espressione dei risultati

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.8),

A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l utilizzati per la titolazione,

M = massa in g del campione.

7.1.2. In presenza di nitrati

7.1.2.1. Prelievo del campione

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità del campione preparato contenenti non più di 40 mg d'azoto nitrico.

7.1.2.2. Riduzione dei nitrati

Stemperare la quantità pesata in un piccolo mortaio con 50 ml d'acqua. Travasare, aiu-

tandosi con una spruzzetta ed impiegando la quantità minima d'acqua distillata, in un pallone di Kjeldahl da 500 ml. Aggiungere 5 g di ferro ridotto (4.2) e 50 ml della soluzione di cloruro stannoso (4.11). Agitare e lasciar riposare per mezz'ora, agitando nuovamente dopo 10 e 20 minuti.

7.1.2.3. Attacco secondo Kjeldahl

Aggiungere 30 ml d'acido solforico (4.12), 5 g di solfato di potassio (4.1), la quantità prescritta di catalizzatore (4.27) e qualche granello di pietra pomice (4.28). Scaldare moderatamente tenendo il pallone leggermente inclinato. Aumentare lentamente il riscaldamento, agitando leggermente il contenuto del pallone per rimettere in sospensione l'eventuale deposito. Il liquido dapprima annerisce, per schiarire in seguito con formazione di una sospensione giallo-verde di solfato di ferro anidro. Dopo aver ottenuto una soluzione limpida proseguire il riscaldamento per un'ora, mantenendo una leggera ebollizione. Lasciar raffreddare. Diluire con precauzione con una piccola quantità d'acqua e successivamente aggiungere poco a poco altri 100 ml d'acqua. Agitare e travasare quantitativamente il contenuto del matraccio in un pallone tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.1.2.4. Analisi della soluzione

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare e travasare nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1) una parte aliquota contenente un massimo di 100 mg d'azoto. Diluire a circa 350 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.1.2.5. Prova in bianco

Si veda il punto 7.1.1.3.

7.1.2.6. Espressione dei risultati

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.8),

A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l utilizzati per la titolazione,

M = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata di cui al punto 7.1.2.4.

7.2. *Forme d'azoto solubile*

7.2.1. Preparazione della soluzione da analizzare

Pesare, con l'approssimazione di 1 mg, una quantità di 10 g del campione preparato e trasferirla in un pallone tarato da 500 ml.

7.2.1.1. Nel caso di concimi non contenenti azoto cianamidico:

Aggiungere al pallone 50 ml d'acqua e poi 20 ml di acido cloridrico diluito (4.13). Agitare e lasciar riposare fino ad esaurimento dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica. Aggiungere quindi 400 ml d'acqua ed agitare per mezz'ora nell'agitatore rotativo (5.4). Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

7.2.1.2. Nel caso di concimi contenenti azoto cianamidico:

Aggiungere al pallone 400 ml d'acqua e qualche goccia di rosso metile (4.29.2).

All'occorrenza acidificare la soluzione con acido acetico (4.14). Aggiungere quindi 15 ml d'acido acetico (4.14). Agitare per due ore nell'agitatore rotativo (5.4). All'occorrenza riacidificare la soluzione nel corso dell'operazione impiegando l'acido acetico (4.14). Portare a volume con acqua, omogeneizzare, filtrare immediatamente per filtro asciutto in recipiente asciutto e procedere senza indugio alla determinazione dell'azoto cianamidico. In entrambi i casi testé descritti dosare le diverse forme solubili di azoto il giorno stesso della solubilizzazione, cominciando con le determinazioni dell'azoto cianamidico e dell'azoto ureico se presenti.

7.2.2. Azoto totale solubile

7.2.2.1. In assenza di nitrati

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente al massimo 100 mg d'azoto. Aggiungere 15 ml d'acido solforico concentrato (4.12), 0,4 g d'ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.27) e qualche granello di pietra pomice (4.28). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino a quando il liquido diventa incolore o leggermente verdastro e si ha evidente sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.2.2.2. In presenza di nitrati

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in una beuta da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente al massimo 40 mg d'azoto nitrico. A questo stadio dell'analisi non ha importanza la quantità totale d'azoto presente in soluzione. Aggiungere 10 ml di soluzione d'acido solforico al 30 % (4.15) e 5 g di ferro ridotto (4.2), indi coprire immediatamente la beuta con un vetro d'orologio. Scaldare leggermente fino a quando la reazione procede in modo sostenuto ma non tumultuoso; a questo punto arrestare il riscaldamento e lasciar riposare la beuta per almeno tre ore a temperatura ambiente. Aiutandosi con una spruzzetta trasferire quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 250 ml, trascurando il ferro rimasto indisciolto. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota della soluzione contenente al massimo 100 mg d'azoto. Aggiungere 15 ml d'acido solforico concentrato (4.12), 0,4 g d'ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.27) e qualche granello di pietra pomice (4.28). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino a quando il liquido diventa incolore o leggermente verdastro e si ha evidente sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.2.2.3. Prova in bianco

Si veda il punto 7.1.1.3.

7.2.2.4. Espressione dei risultati

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.1)

50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.8),
A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l utilizzati per la titolazione,
M = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata di cui al punto 7.2.2.1 o 7.2.2.2.

7.2.3. Azoto totale solubile ad eccezione dell'azoto nitrico

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente al massimo 50 mg di azoto da dosare. Diluire a 100 ml con acqua, aggiungere 5 g di solfato ferroso (4.16), 20 ml d'acido solforico concentrato (4.1) e qualche granello di pietra pomice (4.28). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino alla comparsa di fumi bianchi. Proseguire l'attacco per 15 minuti. Arrestare il riscaldamento, introdurre l'ossido di rame (4.27) in funzione di catalizzatore e mantenere la soluzione a temperatura tale che si abbia produzione di fumi bianchi per ulteriori 10-15 minuti. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione (5.1), diluire a circa 500 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.2.3.1. Prova in bianco

Si veda il punto 7.1.1.3.

7.2.3.2 Espressione dei risultati

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.8),

A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l utilizzati per la titolazione,

M = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.2.4. Azoto nitrico

7.2.4.1. In assenza di calciocianamide:

Si ottiene per differenza tra i risultati ottenuti ai punti 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e/o fra il risultato ottenuto al punto 7.2.2.4 e la somma dei risultati ottenuti ai punti (7.2.5.2 o 7.2.5.5) e (7.2.6.3 o 7.2.6.5 o 7.2.6.6).

7.2.4.2. In presenza di calciocianamide:

Si ottiene per differenza tra i risultati ottenuti ai punti 7.2.2.4 e 7.2.3.2 come pure fra il risultato ottenuto al punto 7.2.2.4 e la somma dei risultati ottenuti ai punti (7.2.5.5), (7.2.6.3 o 7.2.6.5 o 7.2.6.6) e (7.2.7).

7.2.5. Azoto ammoniacale

7.2.5.1. In presenza unicamente di azoto ammoniacale e di azoto ammoniacale più azoto nitrico

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1) una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1) contenente al massimo 100 mg d'azoto ammoniacale. Aggiungere acqua fino a circa 350 ml e qualche granello di pietra pomice (4.28) per facilitare l'ebollizione. Raccordare il pallone all'apparecchio da distil-

lazione, aggiungere 20 ml della soluzione d'idrossido di sodio (4.9) e distillare come descritto al punto 7.1.1.2.

7.2.5.2. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (ammoniacale)} = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.8),

A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l utilizzati per la titolazione del campione,

M = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.2.5.3. In presenza d'azoto ureico e/o cianamidico

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire nel pallone asciutto dell'apparecchio (5.2), una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente un massimo di 20 mg d'azoto ammoniacale, indi collegare le diverse parti dell'apparecchio. Pipettare nella beuta di raccolta da 300 ml 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,1 mol/l (4.17) ed una quantità d'acqua distillata sufficiente a portare il livello del liquido a circa 5 cm sopra l'uscita del tubo di sviluppo. Attraverso il tubo dell'apparecchio introdurre la quantità d'acqua distillata occorrente per portare il volume della parte aliquota prelevata a circa 50 ml. Omogeneizzare. Per evitare la formazione di schiuma durante il passaggio della corrente d'aria aggiungere qualche goccia d'alcol ottilico (4.18). Alcalinizzare quindi la soluzione con 50 ml della soluzione satura di carbonato di potassio (4.19) ed iniziare immediatamente l'espulsione dalla sospensione fredda dell'ammoniaca così liberata. La forte corrente d'aria necessaria a tal fine (circa tre litri al minuto) viene purificata preliminarmente facendola gorgogliare attraverso due bottiglie di lavaggio contenenti soluzioni diluite rispettivamente d'acido solforico e d'idrossido di sodio. Invece d'utilizzare aria sotto pressione si può aspirare l'aria necessaria operando il vuoto con una pompa all'uscita della beuta di raccolta del distillato purché il tubo d'afflusso sia raccordato al recipiente utilizzato per raccogliere l'ammoniaca in modo atto a garantire un'adequata tenuta. La distillazione dell'ammoniaca è generalmente completa dopo tre ore; è in ogni caso prudente accertarsene cambiando la beuta di raccolta del distillato. Una volta terminata la distillazione staccare la beuta di raccolta dall'apparecchio, lavare l'estremità del tubo di sviluppo e le pareti della beuta stessa con poca acqua distillata e titolare l'eccesso d'acido per mezzo della soluzione titolata d'idrossido di sodio 0,1 mol/l (4.20) fino ad ottenere che l'indicatore (4.29.1) viri al grigio

7.2.5.4. Prova in bianco

Si veda il punto 7.1.1.3.

7.2.5.5. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (ammoniacale)} = \frac{(a - A) \times 0.14}{M}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,1 mol/l (4.17),

A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l utilizzati per la titolazione,

M = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.2.6. Azoto ureico

7.2.6.1. Metodo all'ureasi

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in un pallone tarato da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1. o 7.2.1.2) contenente non più di 250 mg d'azoto ureico. Per precipitare i fosfati aggiungere la soluzione satura d'idrossido di bario (4.21) fino a quando una nuova aggiunta non provoca più la comparsa di nuovo precipitato. Eliminare quindi l'eccesso di ioni bario (nonché gli ioni calcio eventualmente presenti nella soluzione) per precipitazione con la soluzione di carbonato di sodio al 10 % (4.22).

Lasciar depositare e controllare se la precipitazione è stata completa. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe. Pipettare 50 ml del filtrato nella beuta da 300 ml dell'apparecchio (5.3). Acidificare il filtrato con acido cloridrico 2 mol/l (4.23) fino a pH = 3,0 misurato al pH-metro (5.5). Portare quindi il pH a 5,4 per mezzo della soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l (4.20).

Per evitare perdite d'ammoniaca durante la decomposizione ad opera dell'ureasi, chiudere la beuta col tappo recante l'imbuto a rubinetto ed un piccolo gorgogliatore contenente esattamente 2 ml della soluzione titolata d'acido cloridrico 0,1 mol/l (4.24). Attraverso l'imbuto a rubinetto aggiungere 20 ml della soluzione d'ureasi (4.25) e lasciar riposare per un'ora a 20-25°C. Pipettare quindi 25 ml della soluzione titolata d'acido cloridrico 0,1 mol/l (4.24) nell'imbuto a rubinetto, lasciare scolare la soluzione nella beuta indi lavare con poca acqua. Nello stesso modo trasferire quantitativamente nella beuta il contenuto del gorgogliatore. Titolare l'eccesso di acido per mezzo della soluzione titolata d'idrossido di sodio 0,1 mol/l (4.20) fino a pH di 5,4 misurato al pH-metro.

7.2.6.2. Prova in bianco

Si veda il punto 7.1.1.3.

7.2.6.3. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{(a - A) \times 0.14}{M}$$

dove:

a = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata in condizioni esattamente identiche a quelle dell'analisi,

A = ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l utilizzati per l'analisi,

M = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

Nota:

- (1) Dopo la precipitazione con le soluzioni d'idrossido di bario e di carbonato di sodio portare a volume, filtrare e neutralizzare quanto più rapidamente possibile.
- (2) Per effettuare il controllo della titolazione finale ci si può servire anche dell'indicatore rosso metile (4.29.2), ma il punto di viraggio risulta allora più difficile da cogliere.

7.2.6.4. Metodo gravimetrico allo xantidrolo

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in un beaker da 250 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1. o 7.2.1.2) contenente non più di 20 mg d'urea. Aggiungere 40 ml d'acido acetico (4.14) ed agitare con una bacchetta di vetro per un minuto. Lasciare depositare l'eventuale precipitato per cinque minuti. Filtrare per filtro normale in un beaker da 100 ml, lavare con alcuni ml di acido acetico (4.14), indi aggiungere al filtrato, goccia a goccia ed agitando continuamente con una bacchetta di vetro, 10 ml della soluzione di xantidrolo (4.26). Lasciar riposare fino a formazione del precipitato, al qual momento agitare ancora per uno o due minuti, indi lasciar riposare per un'ora e mezza. Filtrare su crogiolo filtrante in vetro (5.7), preventivamente asciugato e pesato, esercitando una leggera pressione; lavare tre volte con 5 ml di alcol etilico (4.31) senza preoccuparsi di eliminare tutto l'acido acetico. Mettere il crogiolo in stufa a 130 °C per un'ora (senza oltrepassare i 145 °C). Raffreddare in essiccatore e pesare.

7.2.6.5. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (urea + biureto) } = \frac{6.67 \times m_1}{M_2}$$

dove:

m_1 = massa del precipitato ottenuto, espressa in g,

M_2 = massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

Effettuare la correzione per la prova in bianco. Generalmente parlando il biureto può esser assimilato all'azoto ureico ai fini della misurazione senza errori di rilievo, giacché nei concimi composti il suo titolo è molto debole in valore assoluto.

7.2.6.6. Metodo per differenza

L'azoto ureico si può calcolare servendosi della seguente tabella:

Caso	Azoto nitrico	Azoto ammoniacale	Azoto cianamidico	Azoto ureico
1	Assente	Presente	Presente	(7.2.2.4) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	Presente	Presente	Presente	(7.2.3.2) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	Assente	Presente	Assente	(7.2.2.4) – (7.2.5.5)
4	Presente	Presente	Assente	(7.2.3.2) – (7.2.5.5)

7.2.7. Azoto cianamidico

Prelevare una parte aliquota del filtrato (7.2.1.2), contenente da 10 a 30 mg d'azoto cianamidico, e trasferirla in un beaker da 250 ml. Proseguire la determinazione secondo il metodo 2.4.

8. Verifica dei risultati

8.1. In alcuni casi si può riscontrare una differenza fra l'azoto totale determinato direttamente su una pesata del campione (7.1) e l'azoto totale solubile (7.2.2). Tale differenza non deve comunque risultare superiore allo 0,5 %. In caso contrario il concime contiene forme d'azoto insolubile che non figurano nell'elenco dell'Allegato I, Reg. CE 2003/2003.

8.2. Prima di ogni determinazione controllare il buon funzionamento degli apparecchi e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una soluzione campione contenente le diverse forme d'azoto in proporzioni vicine a quelle del campione. Questa soluzione

campione viene preparata a partire da soluzioni titolate di solfocianato di potassio (4.3), nitrato di potassio (4.4), solfato ammonico (4.5) ed urea (4.6).

Figura 6. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammoniacale (7.2.5.3)

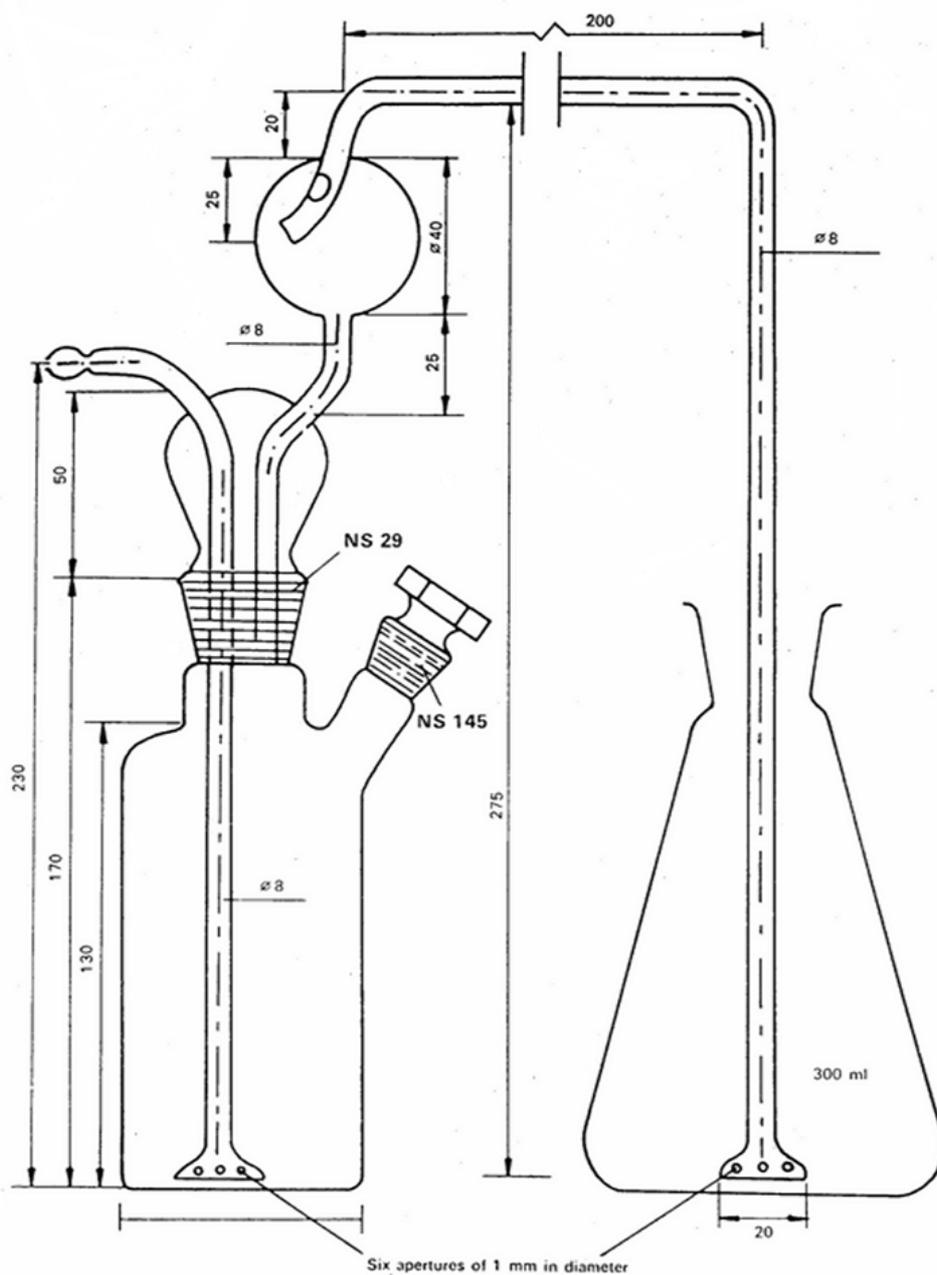
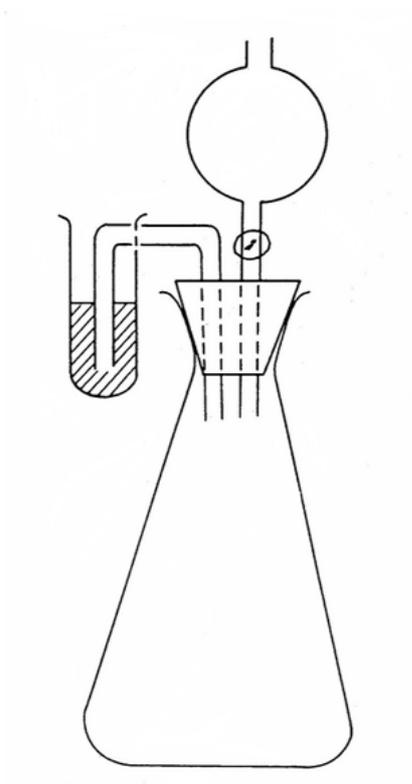


Figura 7. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico
(7.2.6.1)



Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.6.1

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.6.1

Metodo IV.11

Determinazione delle diverse forme di azoto in concimi contenenti azoto unicamente sotto forma nitrica, ammoniacale ed ureica

1. Oggetto

Il presente documento si prefigge lo scopo di definire un metodo semplificato per dosare le diverse forme d'azoto in concimi contenenti azoto unicamente sotto forma nitrica, ammoniacale ed ureica.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi riportati nell'Allegato I, Reg. CE 2003/2003, che contengano azoto esclusivamente nelle forme nitrica, ammoniacale od ureica.

3. Principio

A partire da una medesima soluzione del campione si determinano su differenti parti aliquote:

3.1. *l'azoto totale solubile:*

3.1.1. in assenza di nitrati, per attacco diretto della soluzione secondo Kjeldahl,

3.1.2. in presenza di nitrati, per attacco secondo Kjeldahl di una parte aliquota della soluzione dopo riduzione secondo Ulsch; in entrambi i casi l'ammoniaca viene dosata come descritto nel metodo IV.1;

3.2. l'azoto totale solubile ad eccezione dell'azoto nitrico, per attacco secondo Kjeldahl dopo eliminazione in ambiente acido dell'azoto nitrico mediante solfato ferroso; l'ammoniaca viene dosata come descritto nel metodo IV.1;

3.3. l'azoto nitrico, per differenza tra i risultati dei punti 3.1.2 e 3.2 oppure tra l'azoto totale solubile (3.1.2) e la somma dell'azoto ammoniacale ed ureico (3.4 + 3.5);

3.4. azoto ammoniacale, per distillazione a freddo dopo leggera alcalinizzazione; l'ammoniaca viene raccolta in una soluzione d'acido solforico e dosata come descritto nel metodo IV.1;

3.5. *l'azoto ureico, sia:*

3.5.1. per trasformazione in ammoniaca con ureasi, seguita da titolazione dell'ammoniaca per mezzo di una soluzione titolata d'acido cloridrico, sia

3.5.2. gravimetricamente con xantidrol (il biureto coprecipitato può esser assimilato all'azoto ureico ai fini della misurazione senza errori di rilievo, giacché nei concimi composti il suo tenore è solitamente molto debole in valore assoluto), sia

3.5.3. per differenza in base alla seguente tabella:

Caso	N nitrico	N ammoniacale	Differenza
1	Assente	Presente	(3.1.1.) - (3.4)
2	Presente	Presente	(3.2) - (3.4)

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata.

4.1. Solfato di potassio per analisi.

- 4.2. Ferro per analisi ridotto all'idrogeno (la quantità di ferro prescritta deve poter ridurre almeno 50 mg di azoto nitrico).
- 4.3. Nitrato di potassio per analisi.
- 4.4. Solfato ammonico per analisi.
- 4.5. Urea per analisi.
- 4.6. Acido solforico solution: 0,2 mol/l
- 4.7. Soluzione concentrata d'idrossido di sodio: soluzione acquosa contenente circa il 30 % (p/v) di NaOH, esente da ammoniaca.
- 4.8. Soluzione d'idrossido di sodio o di potassio: 0,2 mol/l, esente da carbonati.
- 4.9. Acido solforico ($d_{20} = 1,84$ g/ml).
- 4.10. Acido cloridrico diluito: un volume di acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) più un volume d'acqua.
- 4.11. Acido acetico: 96-100 %
- 4.12. Soluzione d'acido solforico contenente circa il 30 % H_2SO_4 (p/v), esente da ammoniaca.
- 4.13. Solfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) in cristalli.
- 4.14. Soluzione titolata d'acido solforico 0,1 mol/l.
- 4.15. Alcol ottilico.
- 4.16. Soluzione satura di carbonato di potassio.
- 4.17. Soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l.
- 4.18. Soluzione satura d'idrossido di bario.
- 4.19. Soluzione di carbonato di sodio al 10 % (p/v)
- 4.20. Acido cloridrico: 2 mol/l
- 4.21. Soluzione d'acido cloridrico 0,1 mol/l.
- 4.22. *Soluzione di ureasi.*
Sospendere 0,5 g di ureasi attiva in 100 ml d'acqua distillata. Portare a pH = 5,4, misurato al pH-metro, per mezzo della soluzione di acido cloridrico 0,1 mol/l (4.21).
- 4.23. *Xantidrol.*
Soluzione al 5 % in alcol etilico o metilico (4.28) (non utilizzare prodotti con elevata percentuale d'insolubile). La soluzione si conserva per tre mesi in bottiglia ermetica al riparo dalla luce.
- 4.24. *Catalizzatore.*
Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4 g per determinazione, od una quantità equivalente di solfato di rame idrato ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), pari a 0,95-1,25 g per determinazione.
- 4.25. Granuli di pietra pomice lavata in acido cloridrico e calcinata.
- 4.26. *Soluzioni d'indicatore.*
- 4.26.1. Indicatore misto.
Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l e portare al volume di un litro con acqua.
Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.
Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B.
Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

- 4.26.2. Soluzione d'indicatore "rosso metile":
Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua ed all'occorrenza filtrare. Si può utilizzare questo indicatore (da quattro a cinque gocce) al posto del precedente.
- 4.27. *Cartine indicatrici.*
Al tornasole, al blu di bromotimolo (od altre, sensibili ai pH da 6 ad 8).
- 4.28. Alcol etilico o metilico al 95% (p/v)

5. **Apparecchiatura**

- 5.1. *Apparecchio da distillazione.*
Si veda il metodo IV.1.
- 5.2. *Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammoniacale con la tecnica di cui al punto 7.5.1.*
Si vedano il metodo IV.10 e la figura 6.
- 5.3. *Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico con la tecnica dell'ureasi di cui al punto 7.6.1.*
Si vedano il metodo IV.10 e la figura 7.
- 5.4. Agitatore rotativo (35-40 rotazioni al minuto).
- 5.5. pH-metro.
- 5.6. *Vetreteria:*
- pipette di precisione da 2, 5, 10, 20, 25, 50 e 100 ml,
 - palloni di Kjeldahl a collo lungo da 300 e 500 ml,
 - palloni tarati da 100, 250, 500 e 1 000 ml,
 - crogioli filtranti di vetro sinterizzato; porosità: da 5 a 15 µm,
 - mortai.

6. **Preparazione del campione**

Si veda il metodo I.3.

7. **Modo di operare**

- 7.1. *Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi*
Pesare, con l'approssimazione di 1 mg, 10 g del campione e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml. Aggiungere 50 ml d'acqua e poi 20 ml di acido cloridrico diluito (4.10). Agitare e lasciar riposare fino ad esaurimento dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica. Aggiungere quindi 400 ml d'acqua ed agitare per mezz'ora nell'agitatore rotativo (5.4). Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.
- 7.2. *Azoto totale*
- 7.2.1. In assenza di nitrati
Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.1), contenente al massimo 100 mg d'azoto. Aggiungere 15 ml d'acido solforico concentrato (4.9), 0,4 g d'ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24) e qualche granello di pietra pomice (4.25) per regolare l'ebollizione. Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino a quando il liquido diventa incolore o leggermen-

te verdastro e si ha evidente sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2 del metodo IV.10.

7.2.2. In presenza di nitrati

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in una beuta da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 40 mg d'azoto nitrico. A questo stadio dell'analisi non ha importanza la quantità totale d'azoto presente in soluzione. Aggiungere 10 ml di soluzione d'acido solforico al 30 % (4.12) e 5 g di ferro ridotto (4.2), coprire immediatamente la beuta con un vetro d'orologio. Scaldare leggermente fino a quando la reazione procede in modo sostenuto ma non tumultuoso; a questo punto arrestare il riscaldamento e lasciare riposare la beuta per almeno tre ore a temperatura ambiente. Aiutandosi con una spruzzetta trasferire quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 250 ml, trascurando il ferro rimasto indisciolto. Portare al volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota della soluzione contenente al massimo 100 mg d'azoto. Aggiungere 15 ml d'acido solforico concentrato (4.9), 0,4 g d'ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24) e qualche granello di pietra pomice (4.25). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino a quando il liquido diventa incolore o leggermente verdastro e si ha evidente sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2 del metodo IV.10.

7.2.3. Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco nelle medesime condizioni sperimentali e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.2.4. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (totale)} = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a= ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio (4.8) 0,2 mol/l impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (4.6) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l,

A= ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l (4.8) utilizzati per la titolazione,

M= massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata di cui al punto (7.2.1 o 7.2.2).

7.3. *Azoto totale ad eccezione dell'azoto nitrico*

7.3.1. Analisi

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 50 mg di azoto da dosare. Diluire a 100 ml con acqua, aggiungere 5 g di solfato ferroso (4.13), 20 ml d'acido solforico concentrato (4.9) e qualche granello di pietra pomice (4.25). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vivamente fino alla comparsa di fumi bianchi.

Proseguire l'attacco per 15 minuti. Arrestare il riscaldamento, introdurre 0,4 g d'ossido di rame (4.27) o 1,25 g di solfato di rame (4.24) in funzione di catalizzatore e scaldare nuovamente la soluzione a temperatura tale che si abbia produzione di fumi bianchi per ulteriori 10-15 minuti. Dopo raffreddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione (5.1), diluire a circa 500 ml con acqua distillata ed aggiungere qualche granello di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2 del metodo IV.10.

7.3.2. Prova in bianco

Si veda il punto 7.2.3.

7.3.3. Espressione dei risultati

$$\text{Totale - \% N} = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

a= ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l (4.8) impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (4.8) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,2 mol/l (4.6),

A= ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,2 mol/l (4.8) utilizzati per la titolazione,

M= massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

7.4. *Azoto nitrico*

Si ottiene per differenza fra i risultati:

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3)$$

oppure

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5)$$

oppure

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6)$$

7.5. *Azoto ammoniacale*

7.5.1. Analisi

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire nel pallone asciutto dell'apparecchio (5.2), una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente un massimo di 20 mg d'azoto ammoniacale, indi collegare le diverse parti dell'apparecchio. Pipettare nella beuta di raccolta da 300 ml esattamente 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,1 mol/l (4.14) ed una quantità d'acqua distillata sufficiente a portare il livello del liquido a circa 5 cm sopra l'uscita del tubo di sviluppo. Attraverso la tubulatura dell'apparecchio introdurre la quantità d'acqua distillata occorrente per portare il volume della parte aliquota prelevata a circa 50 ml. Omogeneizzare. Per evitare la formazione di schiuma durante il passaggio della corrente d'aria aggiungere qualche goccia d'alcol ottilico (4.15). Alcalinizzare quindi la soluzione con 50 ml della soluzione satura di carbonato di potassio (4.16) ed iniziare immediatamente l'espulsione dalla sospensione fredda dell'ammoniaca così liberata. La forte corrente d'aria necessaria a tal fine (circa tre litri al minuto) viene purificata preliminarmente facendola gorgogliare attraverso due bottiglie di lavaggio contenenti soluzioni diluite rispettivamente d'acido solforico e d'idrossido di sodio. Invece d'utilizzare aria sotto pressione si può operare il vuoto con una pompa purché i raccordi dell'apparecchio siano idonei a garantire un'adeguata tenuta.

La distillazione dell'ammoniaca è generalmente completa dopo tre ore.

È in ogni caso prudente accertarsene cambiando la beuta di raccolta del distillato. Una volta terminata la distillazione separare la beuta di raccolta dall'apparecchio, lavare l'estremità del tubo di sviluppo e le pareti della beuta stessa con poca acqua distillata e titolare l'eccesso d'acido per mezzo della soluzione titolata d'idrossido di sodio 0,1 mol/l (4.17).

7.5.2. Prova in bianco

Si veda il punto 7.2.3.

7.5.3. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (ammoniacale)} = \frac{(a - A) \times 0.14}{M}$$

dove:

a= ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l (4.17) impiegati per la prova in bianco, effettuata pipettando nella beuta di raccolta dell'apparecchio (5.2) 50 ml della soluzione titolata d'acido solforico 0,1 mol/l (4.14),

A= ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l (4.17) utilizzati per la titolazione,

M= massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.

7.6. *Azoto ureico*

7.6.1. Metodo all'ureasi

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in un pallone tarato da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente non più di 250 mg d'azoto ureico. Per precipitare i fosfati aggiungere la soluzione satura d'idrossido di bario (4.18) fino a quando una nuova aggiunta non provoca più la comparsa di nuovo precipitato. Eliminare quindi l'eccesso di ioni bario (nonché gli ioni calcio eventualmente presenti nella soluzione) per precipitazione con la soluzione di carbonato di sodio al 10 % (4.19). Lasciar depositare e controllare se la precipitazione è stata completa. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe. Pipettare 50 ml del filtrato nella beuta da 300 ml dell'apparecchio (5.3). Acidificare il filtrato con acido cloridrico 2 mol/l (4.20) fino a pH = 3,0 misurato al pHmetro. Portare quindi il pH a 5,4 per mezzo della soluzione d'idrossido di sodio 0,1 mol/l (4.17). Per evitare perdite d'ammoniaca durante la decomposizione ad opera dell'ureasi, chiudere la beuta con un tappo recante l'imbuto a rubinetto ed un piccolo gorgogliatore contenente esattamente 2 ml della soluzione titolata d'acido cloridrico 0,1 mol/l (4.21). Attraverso l'imbuto a rubinetto aggiungere 20 ml della soluzione d'ureasi (4.22) e lasciar riposare per un'ora a 20-25°C. Pipettare quindi 25 ml della soluzione titolata d'acido cloridrico 0,1 mol/l (4.21) nell'imbuto a rubinetto, lasciar scolare la soluzione nella beuta indi lavare con poca acqua. Nello stesso modo trasferire quantitativamente nella beuta il contenuto del gorgogliatore. Titolare l'eccesso di acido per mezzo della soluzione titolata d'idrossido di sodio 0,1 mol/l (4.17) fino a pH di 5,4 misurato al pHmetro.

Note

1. Dopo la precipitazione con le soluzioni d'idrossido di bario e di carbonato di sodio portare a volume, filtrare e neutralizzare quanto più rapidamente possibile.

2. Per effettuare il controllo della titolazione finale ci si può servire anche delle soluzioni d'indicatore (4.26), ma il punto di viraggio risulta allora più difficile da cogliere.

7.6.2. Prova in bianco

Si veda il punto 7.2.3.

7.6.3. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{(a - A) \times 0.14}{M}$$

dove:

a= ml di soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l (4.17) impiegati per la prova in bianco, effettuata in condizioni esattamente identiche a quelle dell'analisi,

A= ml della soluzione titolata d'idrossido di sodio o di potassio 0,1 mol/l (4.17) utilizzati per la titolazione,

M= massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.

7.6.4. Metodo gravimetrico allo xantidrololo

Servendosi di una pipetta di precisione trasferire in un beaker da 100 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente non più di 20 mg d'urea. Aggiungere quindi 40 ml d'acido acetico (4.11) ed agitare con una bacchetta di vetro per un minuto. Lasciare depositare l'eventuale precipitato per cinque minuti. Filtrare per filtro normale e lavare con qualche ml di acido acetico (4.14), indi aggiungere al filtrato, goccia a goccia ed agitando continuamente con una bacchetta di vetro, 10 ml della soluzione di xantidrololo (4.23). Lasciar riposare fino a formazione del precipitato, al qual momento agitare ancora per uno o due minuti, indi lasciar riposare per un'ora e mezza. Filtrare su crogiolo filtrante in vetro, preventivamente asciugato e pesato, aiutandosi con un leggero vuoto; lavare tre volte con 5 ml di alcol etilico (4.28) senza preoccuparsi di eliminare tutto l'acido acetico. Mettere il crogiolo in stufa a 130°C per un'ora (senza oltrepassare i 145°C). Raffreddare in essiccatore e pesare.

7.6.5. Espressione dei risultati

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{6.67 \times m}{M}$$

dove:

m= massa del precipitato ottenuto, espressa in g,

M= massa del campione, espressa in g, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

Effettuare la correzione per la prova in bianco. Generalmente parlando il biuretto può esser assimilato all'azoto ureico ai fini della misurazione senza errori di rilievo, giacché nei concimi composti il suo titolo è molto debole in valore assoluto.

7.6.6. Metodo per differenza

L'azoto ureico può venir parimenti calcolato in base alla seguente tabella:

Caso	N nitrico	N ammoniacale	Differenza
1	Assente	Presente	(7.2.4) – (7.5.3)
2	Presente	Presente	(7.3.3) – (7.5.3)

8. Verifica dei risultati

Prima di ogni determinazione controllare il buon funzionamento degli apparecchi e la corretta applicazione della tecnica servendosi di una soluzione campione contenente le diverse forme d'azoto in proporzioni vicine a quelle del campione. Questa soluzione campione viene preparata a partire da soluzioni titolate di nitrato di potassio (4.3), solfato ammonico (4.4), ed urea (4.5).

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 2.6.2

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 2.6.2

Metodo IV.12

Determinazione delle diverse forme di azoto (organico ed inorganico)

1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione delle diverse forme di azoto presenti contemporaneamente in un fertilizzante.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti organici e misti organici in presenza o meno di azoto nitrico.

3. Principio

Il metodo si basa sulla determinazione dell'azoto totale solubile e insolubile nonché, se presenti, delle altre forme di azoto: ammoniacale, nitrico, ureico e cianamidico, descritte nei metodi di questo capitolo. L'azoto organico si ottiene per differenza tra l'azoto totale solubile ed insolubile e la somma delle varie forme di azoto, diverse dall'azoto organico, presenti nel fertilizzante.

4. Reattivi

I reattivi, l'apparecchiatura ed il procedimento sono quelli previsti nei metodi di questo capitolo.

5. Preparazione del campione

Vedere il metodo I.4.

6. Espressione dei risultati

$N_{\text{organico}} \% = N_{\text{totale solubile ed insolubile}} - (N_{\text{ammoniacale}} + N_{\text{nitrico}} + N_{\text{ureico}} + N_{\text{cianamidico}})$

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 5/08/1986 n. 180, DM 24/03/86, Metodo D1.

Posizione internazionale:

Assente

Metodo IV.13

Determinazione dell'indice di attività (I.A.) nella formurea (urea condensata con aldeide formica)

1. Oggetto

Il presente metodo ha per oggetto la determinazione dell'indice di attività (I.A.) nella formurea.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai concimi nazionali contenenti formurea.

3. Principio

L'indice di attività (I.A.) è il rapporto fra l'azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.), sottratto dell'azoto insolubile in acqua calda (N.I.A.C.), e l'azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.), riferito a 100. Le varie solubilità dell'azoto sono determinate in condizioni standard.

4. Reattivi

Nel corso dell'analisi impiegare acqua distillata o demineralizzata di purezza equivalente, esente da composti azotati.

4.1. Alcol etilico a 95°

4.2. *Soluzione tampone fosfatica a pH 7,5.*

Si prepara sciogliendo in acqua distillata 14,3 g di KH_2PO_4 , 91 g di K_2HPO_4 , portando a volume di 1 l e diluendo successivamente 100 ml di questa soluzione ad 1 l.

4.3. Carbonato di calcio p.a.

4.4. Filtri Whatman N° 2 con $\varnothing = 11$ cm e Whatman a pieghe N° 12 con $\varnothing = 15$ cm o equivalenti

4.5. Celite coadiuvante di filtrazione

5. Apparecchiatura

5.1. Bagno maria

5.2. Imbuto di vetro con $\varnothing = 7,5$ cm per filtrazioni rapide con insenature interne, angolo 60°

5.3. Pallone tarato da 250 ml

5.4. Bicchiere da 50 ml

5.5. Bicchiere a forma alta da 200 ml

6. Preparazione del campione

Vedere il metodo I.3.

7. Procedimento

7.1. Determinazione dell'azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.)

7.1.1. Preparazione del residuo insolubile

Pesare 1 o 1,4 g (con l'approssimazione di 0,001 g) a seconda del titolo di azoto del campione preparato e trasferirli nel bicchiere da 50 ml (5.4). Inumidire con alcool etilico (4.1), aggiungere 20 ml di acqua distillata alla temperatura di $25^{\circ}\text{C} \pm 2$, agitare con una bacchetta di vetro e lasciare a sé, alla medesima temperatura, per 15 minuti, agitando ogni 5 minuti. Trascorso questo tempo filtrare usando l'imbuto a filtrazione rapida (5.2) su filtro Whatman N° 2 (4.4) e lavare per decantazione il residuo 4 o 5 volte con acqua distillata a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$. Trasferire poi quantitativamente il residuo sul filtro e continuare il lavaggio fino ad ottenere un volume di filtrato pari a 250 ml.

7.1.2. Analisi del residuo

Determinare sul residuo contenuto nel filtro l'azoto totale secondo i metod riportati in questo capitolo.

7.1.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.1.4. Calcolo

$$\text{N.I.A.F. \%} = \frac{(a - A) \times 0,0014 \times D \times 100}{P}$$

dove:

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1N utilizzati nella prova in bianco

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1N utilizzati nella titolazione

0,0014 = equivalente volumetrico

D = fattore di diluizione

P = peso del campione, espresso in grammi

7.2. *Determinazione dell'azoto insolubile in acqua calda (N.I.A.C.)*

7.2.1. Preparazione del residuo insolubile

Pesare (con l'approssimazione di 0,001 g) una quantità di campione preparato equivalente a 0,120 g di azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.) e trasferirla nel bicchiere da 200 ml a forma alta (5.5). Se il concime in esame è un concime composto, aggiungere circa 0,5 g di CaCO_3 (4.3). Portare una quantità conveniente di soluzione tampone (4.2) all'ebollizione, prelevarne 100 ml con un cilindro e aggiungerli, agitando con una bacchetta di vetro alla sostanza contenuta nel bicchiere. Coprire con un vetro da orologio ed immergere immediatamente il bicchiere nel bagno maria bollente (5.1) in modo che il livello del liquido contenuto nel bicchiere sia inferiore al livello dell'acqua nel bagno maria. Mantenere il bagno all'ebollizione per avere nel bicchiere una temperatura di circa $98 - 100^{\circ}\text{C}$ ed agitare con la bacchetta di vetro ogni 10 minuti. Dopo 30 minuti esatti togliere il bicchiere da bagno e filtrare immediatamente su filtro a pieghe Whatman N° 12 (4.4). Se il tempo di filtrazione superasse i 4 minuti, ripetere la prova, aggiungendo nel bicchiere, prima della filtrazione ed agitando, 1 g di celite (4.5). Lavare il residuo, trasferirlo quantitativamente sul filtro, con acqua bollente, impiegandone in tutto 100 ml. Il lavaggio va completato prima che il filtrato diventi opalescente o che la sua temperatura scenda sotto i 60°C .

7.2.2. Analisi del residuo

Determinare sul residuo contenuto nel filtro l'azoto totale secondo i metodi riportato in questo capitolo.

7.2.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

7.2.4. Calcolo

$$\text{N.I.A.C. \%} = \frac{(a - A) \times 0,0014 \times D \times 100}{P}$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato che in 7.1.4.

8. Calcolo dell'Indice di Attività (I.A.)

$$\text{I.A.} = \frac{\text{N.I.A.F.} - \text{N.I.A.C.}}{\text{N.I.A.F.}} \times 100$$

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 5/08/1986 n. 180, DM 24/03/86, Metodo O

Posizione internazionale:

Assente

Metodo IV.14

Determinazione dell'azoto diciandiammidico nei concimi minerali

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto diciandiammidico nei concimi minerali.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai concimi minerali contenenti diciandiammide.

3. Principio

Determinazione spettrofotometrica dell'azoto diciandiammidico per formazione di un complesso di colore rosso tra diciandiammide, 1-naftolo e di acetile.

4. Reattivi

Nel corso dell'analisi impiegare acqua distillata o demineralizzata di purezza equivalente e reattivi di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Soluzione acquosa di 1-naftolo.

In un matraccio tarato da 1000 ml, dove è stato insufflato azoto, sciogliere in acqua 11,52 g di 1-naftolo, 72 g di NaOH, 127,2 g di Na_2CO_3 e 7,89 g di acido etilendiamminotetracetico. Aggiungere 19,8 ml di alcol etilico assoluto e portare a volume con acqua. Lasciare a riposo per 24 ore e filtrare. Il reagente è stabile per almeno 15 giorni.

4.2. Soluzione acquosa di di acetile.

Sciogliere 0,5 ml di di acetile in acqua e portare al volume di 1000 ml.

4.3. Soluzione standard di diciandiammide: 100 mg/l di N.

Sciogliere 150,1 mg di diciandiammide in acqua e portare a volume di 1000 ml.

4.4. Acido cloridrico diluito: 1 volume di HCl (d = 1,18) più 1 volume di acqua.

5. Apparecchiature

5.1. Matracci tarati da 50 ml, 100 ml e 500 ml.

5.2. Pipette di precisione da 5 ml, 10 ml e 20 ml.

5.3. Buretta di precisione da 25 ml.

5.4. Agitatore rotativo da 40 rotazioni al minuto.

5.5. Spettrofotometro.

6. Preparazione del campione

Vedere il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. Preparazione della curva di taratura.

Prelevare 0 – 2,5 - 5 - 7,5 e 10 ml della soluzione standard di diciandiammide (4.3.) con buretta, trasferirli in altrettanti matracci tarati da 100 ml e portare a volume con acqua. Prelevare con pipetta di precisione 20 ml di ciascuna soluzione e trasferirli in altrettanti matracci tarati da 500 ml.

Ciascun matraccio conterrà rispettivamente 0 - 0,05 - 0,10 - 0,15 e 0,20 mg di N.

Aggiungere a ciascun matraccio 10 ml di soluzione (4.1.) e 5 ml di soluzione (4.2.). Portare a volume con acqua e agitare per almeno un'ora su agitatore rotativo. Leggere l'assorbanza delle soluzioni tramite spettrofotometro, in cella da 1 cm, alla lunghezza d'onda di 540 nm, azzerando lo strumento con la soluzione contenente 0 mg di N.

Riportare in grafico i valori di assorbanza letti contro le rispettive quantità di N in mg.

7.2. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

7.2.1. Dissoluzione del campione

Pesare 2,5 g di campione con la precisione di 1 mg e trasferirli in un matraccio da 500 ml. Per le matrici completamente solubili in acqua, è sufficiente sciogliere il campione in acqua e portare a volume. Per le matrici, invece, non completamente solubili in acqua occorre procedere come segue: aggiungere al campione circa 50 ml di acqua e in seguito 20 ml di acido cloridrico (4.4.); agitare e lasciare riposare fino a cessazione dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica; aggiungere poi 400 ml di acqua e agitare su agitatore rotativo per mezz'ora; portare al volume con acqua, omogeneizzare e filtrare attraverso un filtro asciutto in un recipiente asciutto.

7.2.2. Diluizione e sviluppo del colore

Prelevare con pipetta di precisione 5 ml di soluzione. Trasferire in matraccio da 100 ml e portare a volume con acqua.

Prelevare con pipetta di precisione 20 ml di soluzione trasferire in matraccio da 50 ml; aggiungere 10 ml di soluzione (4.1.) e 5 ml di soluzione (4.2.) e portare a volume con acqua. Agitare per almeno 1 ora su agitatore rotativo.

7.3. Analisi della soluzione

Leggere l'assorbanza della soluzione tramite spettrofotometro in cella di 1 cm alla lunghezza d'onda di 540 nm. Dalla curva di taratura preparata secondo le modalità descritte al punto 7.1., risalire alla quantità in mg di N.

8. Espressione dei risultati

Esprimere il risultato analitico in percentuale di N diciandiammidico del concime tal quale, calcolato secondo la seguente relazione:

$$N \% = A \cdot 20$$

dove:

A = mg di N ricavati dalla curva di taratura;

20 = fattore che ingloba pesata, diluizione e aliquota prelevata.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 29/03/93 n.73, DM 10/03/93, Suppl. n.3

Posizione internazionale:

Assente

Metodo IV.15

Determinazione dell'azoto della diciandiammide (DCD) come inibitore della nitrificazione

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo indiretto per la determinazione dell'azoto della diciandiammide (molecola con funzione di inibitore della nitrificazione) nell'urea, nel solfato ammonico e nel solfonitrato ammonico.

2. Campo di applicazione

Il metodo si applica ai concimi azotati solidi contenenti DCD come inibitore della nitrificazione, per i quali è richiesta la dichiarazione del contenuto in azoto della diciandiammide (DCD).

3. Principio

Il metodo si basa sull'estrazione, attraverso metanolo, della diciandiammide (DCD) inibitore della nitrificazione e successiva eluizione con soluzione acquosa di acetonitrile al 5% (v/v). La misura quantitativa della DCD viene effettuata mediante HPLC, con rivelazione spettrofotometrica UV a 210 nm: da essa si risale al contenuto di azoto derivante dalla DCD.

4. Reattivi

Utilizzare acqua distillata (Milli-Q) e reagenti con grado di purezza analitico per HPLC.

4.1. Metanolo (CH_3OH puro per analisi cromatografiche), soluzione al 99% v/v;

4.2. Acetonitrile (CH_3CN puro per analisi cromatografiche), soluzione 5% v/v;

4.4. Diciandiammide (standard analitico).

4.4.1. Soluzione standard madre

Pesare esattamente 250 mg di diciandiammide standard (4.4) in matraccio tarato da 50 ml e aggiungere 25 ml di metanolo (4.1), porre in bagno ad ultrasuoni per 10 minuti, lasciare raffreddare e portare a volume con metanolo (4.1).

4.4.2. Soluzioni standard per taratura.

La soluzione madre viene diluita con acqua distillata (Milli-Q) in modo da ottenere 5 soluzioni standard con le seguenti concentrazioni: 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l.

5. Apparecchiatura

5.1. Strumento HPLC Hewlett Packard mod. 1100 con DAD detector;

5.2. Colonna Phenomenex Synergy 4 μ POLAR-RP 80A 250x2 mm.

Condizioni operative:

Soluzione eluente: acqua Milli-Q: 95%
 acetonitrile (4.2): 5% (v/v)

Flusso: 0,25 ml/min

Temperatura: 25° C

Volume iniezione: 2 μ L

Lunghezza d'onda: 210 nm
Tempo di ritenzione: circa 3 minuti

- 5.3. Bagno ad ultrasuoni;
- 5.4. Filtri di carta (S&S Ø 125 mm, 5892);
- 5.5. Vetriere ed apparecchiature di laboratorio di uso corrente.

6. Procedimento

6.1. Preparazione del campione di concime

Pesare con la precisione di 1 mg, 1 g di concime azotato contenente l'inibitore della nitrificazione in un matraccio tarato da 50 ml, aggiungere 25 ml di metanolo (4.1) e porre in bagno ad ultrasuoni (5.3) per 20 minuti. Lasciare raffreddare e portare a volume con metanolo (4.1). Filtrare quindi tale soluzione su filtro di carta (5.4). Prelevare successivamente 1 ml del filtrato, porlo in un matraccio tarato da 100 ml e portarlo a volume con acqua Milli-Q. Porre tale soluzione in vial e iniettarla nel sistema cromatografico HPLC.

6.2. Determinazione cromatografica

Costruire una retta di taratura mediante l'iniezione delle soluzioni standard (esterno) di diciandiammide 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l. (4.3.2.).

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni standard di diciandiammide e per la soluzione del campione.

Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dal valore di assorbanza del campione al valore di concentrazione.

7. Espressione dei risultati

La concentrazione dell'azoto della diciandiammide (DCD) viene espressa in $\text{mg} \times \text{g}^{-1}$ sul campione tal quale secondo la seguente formula:

$$N (\text{mg} \times \text{g}^{-1} \text{ t.q.}) = \frac{A \times D \times V}{m} \times 0.667$$

dove:

A = concentrazione della diciandiammide (DCD) nella soluzione del campione, espressa in $\text{mg} \times \text{l}^{-1}$;

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita);

V = volume di estraente espresso in litri (0,050 l);

m = massa del campione di concime, espressa in g.

0.667 = fattore di conversione della DCD in azoto.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 10/04/06, n. 84, DM 15/03/06, Suppl. n.9

Posizione internazionale:

Assente

Metodo IV.16

Determinazione della diciandiammide

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione della diciandiammide, molecola con funzioni di inibitore della nitrificazione.

2. Campo di applicazione

Il metodo si applica ai concimi azotati solidi contenenti inibitori della nitrificazione, per i quali è richiesta la dichiarazione del contenuto in diciandiammide (DCD).

3. Principio

Il metodo si basa sull'estrazione, attraverso metanolo, della diciandiammide (DCD) inibitore della nitrificazione e successiva eluizione con soluzione acquosa di acetonitrile al 5% (v/v). La misura quantitativa della DCD viene effettuata mediante HPLC, con rivelazione spettrofotometrica UV a 210 nm.

4. Reattivi

Utilizzare acqua distillata (Milli-Q) e reagenti con grado di purezza analitico per HPLC.

4.1. Metanolo (CH₃OH puro per analisi cromatografiche), soluzione al 99% v/v;

4.2. Acetonitrile (CH₃OH puro per analisi cromatografiche), soluzione 5% v/v;

4.4. Diciandiammide (standard analitico).

4.4.1. Soluzione standard madre

Pesare esattamente 250 mg di diciandiammide standard (4.4) in matraccio tarato da 50 ml e aggiungere 25 ml di metanolo (4.1), porre in bagno ad ultrasuoni per 10 minuti, lasciare raffreddare e portare a volume con metanolo (4.1).

4.4.2. Soluzioni standard per taratura.

La soluzione madre viene diluita con acqua distillata (Milli-Q) in modo da ottenere 5 soluzioni standard con le seguenti concentrazioni: 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l.

5. Apparecchiatura

5.1. Strumento HPLC Helwett Packard mod. 1100 con DAD detector;

5.2. Colonna Phenomenex Synergy 4 μ POLAR-RP 80A 250x2 mm.

Condizioni operative:

Soluzione eluente: acqua Milli-Q: 95%
 acetonitrile (4.2): 5% (v/v)

Flusso: 0,25 ml/min

Temperatura: 25° C

Volume iniezione: 2 μL

Lunghezza d'onda: 210 nm
Tempo di ritenzione: circa 3 minuti

- 5.3. Bagno ad ultrasuoni;
- 5.4. Filtri di carta (S&S Ø 125 mm, 5892);
- 5.5. Vetriere ed apparecchiature di laboratorio di uso corrente.

6. Procedimento

6.1. Preparazione del campione di concime

Pesare con la precisione di 1 mg, 1 g di concime azotato contenente l'inibitore della nitrificazione in un matraccio tarato da 50 ml, aggiungere 25 ml di metanolo (4.1) e porre in bagno ad ultrasuoni (5.3) per 20 minuti. Lasciare raffreddare e portare a volume con metanolo (4.1). Filtrare quindi tale soluzione su filtro di carta (5.4). Prelevare successivamente 1 ml del filtrato, porlo in un matraccio tarato da 100 ml e portarlo a volume con acqua Milli-Q. Porre tale soluzione in vial e iniettarla nel sistema cromatografico HPLC.

6.2. Determinazione cromatografica

Costruire una retta di taratura mediante l'iniezione delle soluzioni standard (esterno) di diciandiammide 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l. (4.3.2.).

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni standard di diciandiammide e per la soluzione del campione.

Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dal valore di assorbanza del campione al valore di concentrazione.

7. Espressione dei risultati

La concentrazione di diciandiammide (DCD) viene espressa in $\text{mg} \times \text{g}^{-1}$ sul campione tal quale secondo la formula:

$$\text{DCD (mg} \times \text{g}^{-1} \text{ t.q.)} = \frac{A \times D \times V}{m}$$

dove:

A = concentrazione della diciandiammide (DCD) nella soluzione del campione, espressa in $\text{mg} \times \text{l}^{-1}$;

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita);

V = volume di estraente espresso in litri (0,050 l);

m = massa del campione di concime, espressa in g.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 10/04/06, n. 84, DM 15/03/06, Suppl. n.9

Posizione internazionale:

Assente

Metodo IV.17

Determinazione dell'idrochinone

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione dell'idrochinone, molecola con funzioni di inibitore dell'ureasi.

2. Campo di applicazione

Il metodo si applica ai concimi azotati solidi contenenti inibitori dell'ureasi, per i quali è richiesta la dichiarazione del contenuto in idrochinone.

3. Principio

Il metodo si basa sull'estrazione dell'idrochinone (HYQ) con acido acetico, e successiva eluizione con soluzione di acido acetico 1% (v/v). La misura quantitativa dell'HYQ viene effettuata mediante cromatografia HPLC.

4. Reattivi

Utilizzare acqua distillata (Milli-Q) e reagenti con grado di purezza analitico per HPLC.

4.1. Acido acetico glaciale (CH₃CO₂H);

4.2. Acido acetico (CH₃CO₂H), all'1%;

4.3. Idrochinone (standard analitico);

4.3.1. Soluzione standard madre

Pesare 500 mg di idrochinone in un matraccio da 100 ml e aggiungere 50 ml di acido acetico 1% (4.2.). Lasciare in bagno ad ultrasuoni per 10 minuti, lasciare raffreddare e portare a volume con acido acetico 1% (4.2.).

4.3.2. Soluzioni standard per taratura.

Diluire la soluzione standard madre con acido acetico 1% (4.2.) in modo da ottenere 5 soluzioni standard con le seguenti concentrazioni: 10 mg/l, 25mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l.

5. Apparecchiatura

5.1. Strumento HPLC con DAD detector;

5.2. Colonna tipo Phenomenex Synergy 4 μ POLAR-RP 80A, 250x2 mm.

Condizioni operative:

Soluzione eluente: acido acetico 1% (v/v)

Flusso: 0,25 ml/min

Temperatura: 25 °C

Volume iniezione: 10 ml

Lunghezza d'onda: 294 nm

Tempo di ritenzione: circa 8 minuti

- 5.3. Bagno ad ultrasuoni;
- 5.4. Filtri di carta (S&S Ø 125 mm, 589²);
- 5.5. *Vetriere ed apparecchiature di laboratorio di uso corrente.*

6. Procedimento

6.1. Preparazione del campione di concime

Pesare con la precisione di 1 mg, 1 g di concime azotato contenente l'inibitore dell'ureasi in un matraccio tarato da 50 ml, aggiungere 25 ml della soluzione di acido acetico 1% (4.2.) e lasciare in bagno ad ultrasuoni (5.3.) per 20 minuti. Quindi lasciare raffreddare e portare a volume con acido acetico 1% (4.2.). Filtrare quindi tale soluzione su filtro di carta (5.4.). Porre la soluzione così ottenuta in vial e iniettarla nel sistema cromatografico HPLC, previa eventuale diluizione con acido acetico 1% (4.2.).

6.2. Determinazione cromatografica

Il metodo prevede l'utilizzazione dello standard esterno per l'ottenimento di una retta di taratura mediante l'iniezione delle soluzioni standard di idrochinone 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l. (4.3.2.).

Rilevare i valori in assorbanza per le soluzioni standard di idrochinone e per la soluzione del campione.

Utilizzando la curva di taratura predisposta, risalire dal valore di assorbanza del campione al valore di concentrazione.

7. Espressione dei risultati

La concentrazione dell'idrochinone (HYQ) viene espressa in $\text{mg} \times \text{g}^{-1}$ sul campione tal quale secondo la formula:

$$\text{HYQ (mg} \times \text{g}^{-1} \text{ t.q.)} = \frac{A \times D \times V}{m}$$

dove:

A = concentrazione dell'idrochinone (HYQ) nella soluzione del campione, espressa in $\text{mg} \times \text{l}^{-1}$;

D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita);

V = volume di estraente espresso in l (0,050 l);

m = massa del campione di concime, espressa in g.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 10/04/06, n. 84, DM 15/03/06, Suppl. n.9

Posizione internazionale:

Assente

Metodo IV.18

Determinazione della curva di cessione dell'azoto nei concimi ricoperti

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione della curva di cessione dell'azoto nei concimi NPK ricoperti.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a tutti i concimi NPK parzialmente ricoperti (minimo 25%) e totalmente ricoperti.

3. Principio

Il concime, mescolato omogeneamente con sabbia di quarzo e posto in colonna di vetro, viene dilavato giornalmente con acqua per un determinato periodo di tempo, interrompendo la prova quando l'azoto dilavato si avvicina al 100 %.

4. Reattivi

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o demineralizzata di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Sabbia di quarzo.

4.2. Lana di vetro.

5. Apparecchiatura

Attrezzatura di laboratorio di uso comune. In particolare:

5.1. Colonna cromatografica di diametro di circa 2 cm e di lunghezza variabile, definita in base al volume occupato dalla miscela concime + sabbia di quarzo.

5.3. Provette in plastica da 25 ml.

5.3. Pompa peristaltica.

6. Procedimento

6.1. Dilavamento su colonna di sabbia di quarzo

Miscelare in modo omogeneo un quantitativo di concime contenente circa 300 mg di N con sabbia di quarzo (4.1.) in un rapporto sabbia/concime 3 a 1. Porre la miscela nella colonna cromatografica (5.1.), chiusa in uscita da un sottile strato (≈ 3 mm) di lana di vetro (4.2.), avendo cura di porre tra la lana di vetro e la miscela sabbia/concime, nonché al termine della colonna stessa due strati di sabbia di quarzo di 3,0 g (come descritto in Figura 1).

Apportare quindi giornalmente, facendo percolare attraverso la colonna, un volume di acqua distillata pari a 3,5 ml per 30 minuti ogni giorno ($3,5 \text{ ml} \times 30 \text{ minuti}^{-1} \times \text{giorno}^{-1}$), mediante l'ausilio di una pompa peristaltica (5.3.). Raccogliere quindi l'eluato dalla colonna in provette di materiale plastico da 25 ml (5.2.), determinando per ciascuna soluzione eluita il contenuto in azoto rilasciato. La prova di eluizione verrà terminata quando la percentuale di azoto eluito (rispetto al totale contenuto nel concime miscelato in colon-

na, 300 mg) corrisponderà al 100 %. I tempi di durata della prova saranno conseguentemente legati alla velocità di rilascio dell'elemento da parte del concime ricoperto.

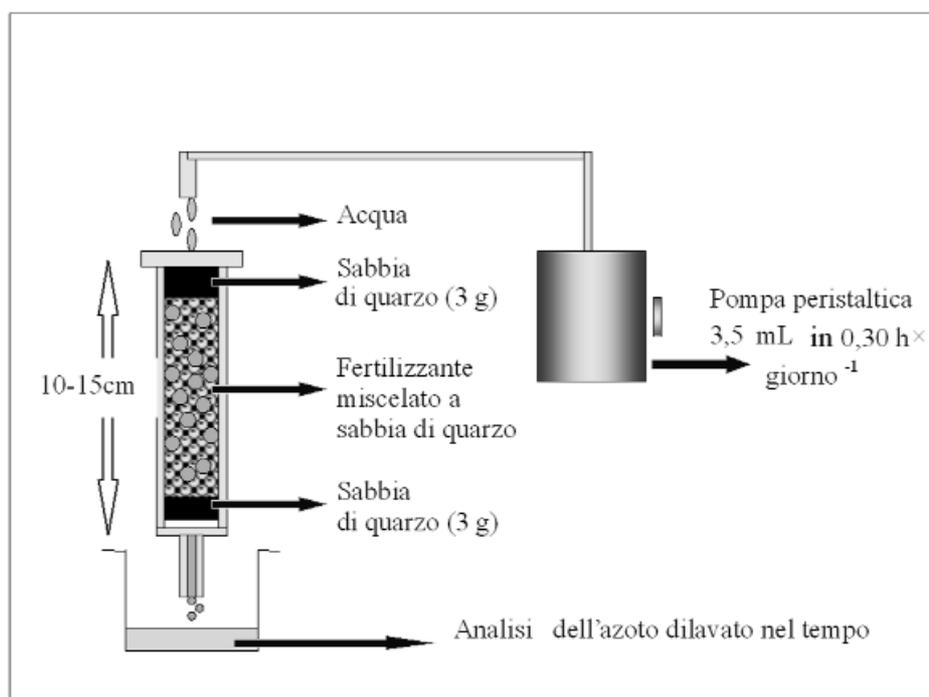


Figura 1.

Prova di dilavamento in colonna dell'azoto a rilascio controllato nei concimi ricoperti

6.2. *Determinazione dell'azoto nelle frazioni eluite*

Il contenuto in azoto nelle differenti frazioni acquose raccolte a seguito del dilavamento della colonna verrà determinato mediante l'applicazione dei metodi analitici ufficiali utilizzati per la misurazione dell'azoto ammoniacale, nitrico od ureico (DM 24/03/86).

6.3. *Espressione dei risultati*

L'espressione dei risultati deve essere fornita mediante la definizione di una curva di rilascio della percentuale di azoto dilavato nel tempo rispetto al contenuto in azoto totale (curva cumulativa).

Per determinare la quantità di azoto rilasciato a seguito del dilavamento i-esimo, si utilizza la seguente formula:

$$N(i)_{\text{rilasciato}} = N(i)_{\text{eluito}} \times V(i)$$

dove:

$N(i)_{\text{rilasciato}}$ = azoto contenuto nell'eluato al dilavamento i-esimo, espresso in mg

$N(i)_{\text{eluito}}$ = azoto determinato nell'eluato al dilavamento i-esimo, espresso in mg/l

$V(i)$ = volume dell'eluato, espresso in litri (per 3,5 ml = 0,0035 l)

i (1, 2,,n) = dilavamenti giornalieri successivi

La percentuale di azoto rilasciato al tempo i-esimo sarà definito dalla seguente formula:

$$N(i)_{\text{rilasciato}} (\%) = N(i)_{\text{rilasciato}} \times 100 / N_{\text{tot}}$$

dove:

$N(i)_{\text{rilasciato}} (\%)$ = azoto rilasciato nell'eluato al dilavamento i-esimo, rispetto all'azoto totale, espresso in percentuale

$N(i)_{\text{rilasciato}}$ = azoto contenuto nell'eluato al dilavamento i-esimo, espresso in mg

N_{tot} = azoto totale posto in colonna (≈ 300 mg).

Per il calcolo del valore cumulativo dell'azoto rilasciato al dilavamento i-esimo, si utilizza la seguente formula:

$$N(i)_{\text{cumulativo}}(\%) = \left[\sum_1^n N(i)_{\text{rilasciato}}(\%) \right] \times 100 / N_{\text{tot}}$$

dove:

$N(i)_{\text{cumulativo}}(\%)$ _n = azoto rilasciato fino al dilavamento i-esimo in forma cumulata, espresso in percentuale

$\sum_1^n N(i)_{\text{rilasciato}}(\%)$ = sommatoria delle aliquote di azoto percentuale rilasciato nei dilavamenti dal primo all'i-esimo

N_{tot} = azoto totale posto in colonna (≈ 300 mg)

Costruire infine la curva di rilascio ponendo sulle ascisse il tempo, espresso in giorni, e sulle ordinate la percentuale di azoto rilasciato al dilavamento i-esimo, in forma cumulata $N(i)_{\text{cumulativo}}(\%)$.

8. Note

La procedura descritta è efficacemente applicabile a tutti i concimi ricoperti. Essa può in taluni casi comportare periodi di prova anche di 60-90 giorni, dipendendo dalle caratteristiche della ricopertura del concime stesso.

Nel caso di concimi ricoperti con strato di zolfo, a seguito della prima aggiunta di acqua alla miscela sabbia/concime, il recupero del volume di eluato può non essere quantitativo, a causa dell'adsorbimento dell'acqua stessa sui granuli di S. Si consiglia in tali casi di aumentare il primo volume di acqua di eluizione da 3,5 a 5,0 ml, mantenendo costante la pressione sulla colonna applicata mediante la pompa peristaltica e tenendo conto di tale variazione di volume nei calcoli successivi.

In taluni casi, soprattutto per concimi ad elevato contenuto percentuale di azoto, il quantitativo in peso di concime contenente 300 mg di N da porre in colonna può risultare esiguo, così da non permettere (anche a seguito della miscelazione con la sabbia di quarzo in rapporto 1:3) la formazione di uno strato sufficiente di inerte da utilizzare per il percolamento. Si consiglia perciò di moltiplicare $\times 3$ o $\times 5$ tutti i quantitativi (concime e sabbia di quarzo) da porre in colonna, moltiplicando analogamente per un uguale fattore il volume di acqua da eluire giornalmente attraverso il sistema.

Per la valutazione delle caratteristiche di lento rilascio, è possibile far riferimento ai criteri riportati nell'Annex A della normativa EN 13266 per la definizione di lento rilascio dei concimi ricoperti (basata sulla procedura estrattiva discontinua in acqua fredda), di seguito riportati:

Criteri per la definizione di lento rilascio di un concime ricoperto:

1. non più del 15 % del contenuto totale del nutriente deve essere rilasciato in 24 ore;
2. non più del 75 % del contenuto totale del nutriente deve essere rilasciato in 28 giorni;
3. non meno del 75 % del contenuto totale del nutriente deve essere rilasciato nei tempi dichiarati in etichetta.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 10/04/06, n. 84, DM 15/03/06, Suppl. n.9

Posizione internazionale:

Assente