

METODI VI

METODI

DI DETERMINAZIONE

DEL POTASSIO

Metodo VI.1

Determinazione del potassio solubile in acqua

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare il potassio solubile in acqua.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi potassici elencati nell'Allegato I, Reg. CE 2003/2003.

3. Principio

Il potassio del campione da analizzare viene solubilizzato con acqua. Una volta eliminate o complessate le sostanze che possono interferire con la determinazione quantitativa il potassio viene precipitato in ambiente leggermente alcalino sotto forma di tetrafenilborato.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata.

4.1. Formaldeide.

Soluzione limpida al 25-35 % di formaldeide.

4.2. Cloruro di potassio per analisi.

4.3. Soluzione d'idrossido di sodio 10 mol/l.

Si dovrà provvedere a garantire che venga impiegato esclusivamente idrossido di sodio esente da potassio.

4.4. Soluzione d'indicatore:

sciogliere 0,5 g di fenolftaleina in alcol etilico a 90 % e portare al volume di 100 ml.

4.5. Soluzione di EDTA:

in un pallone tarato da 100 ml sciogliere in acqua 4 g del sale bisodico diidrato dell'acido etilendiamminotetraacetico. Portare a volume ed omogeneizzare.

Conservare questo reattivo in una bottiglia di plastica.

4.6. Soluzione di TPBS:

sciogliere in 480 ml d'acqua 32,5 g di tetrafenilborato di sodio, aggiungere 2 ml della soluzione d'idrossido di sodio (4.3) e 20 ml di una soluzione di cloruro di magnesio (100 di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ per litro).

Agitare per 15 minuti e filtrare su filtro senza ceneri a filtrazione lenta.

Conservare questo reattivo in una bottiglia di plastica.

4.7. Liquido di lavaggio

Diluire a 1000 ml con acqua 20 ml della soluzione di TPBS (4.6).

4.8. Acqua di bromo.

Soluzione acquosa satura.

5. Apparecchiatura

5.1. Palloni tarati da 1000 ml.

- 5.2. Beaker da 250 ml.
- 5.3. Crogioli filtranti con setto poroso da 5 a 20 μm .
- 5.4. Stufa termostatica regolabile a 120 ± 10 °C.
- 5.5. Essiccatore.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

Nel caso di sali di potassio grezzi il campione deve avere una finezza tale che la pesata per l'analisi sia rappresentativa del campione stesso. Per questi prodotti è d'obbligo attenersi alle prescrizioni di cui al metodo I.3, punto 6, lettera a).

7. Modo di operare

7.1. *Pesata*

Pesare con l'approssimazione di 0,001 g una quantità di campione preparato pari a 10 g (5 g per i sali di potassio contenenti più del 50 % d'ossido di potassio), indi trasferirla in un beaker da 600 ml con circa 400 ml d'acqua.

Portare il contenuto del beaker all'ebollizione e mantenerlo per 30 minuti. Raffreddare e travasare quantitativamente in un pallone tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua distillata, omogeneizzare e filtrare in un recipiente asciutto scartando i primi 50 ml di filtrato (si veda al punto 7.6 la nota sul modo d'operare).

7.2. *Preparazione della parte aliquota per la precipitazione*

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare una parte aliquota del filtrato contenente da 25 a 50 mg di potassio (si veda la tabella 1) e trasferirla in un beaker da 250 ml. Se necessario portare al volume di 50 ml con acqua.

Per evitare eventuali interferenze aggiungere 10 ml della soluzione di EDTA (4.5), qualche goccia della soluzione di fenoltaleina (4.4) come pure, goccia a goccia ed agitando, una quantità di soluzione d'idrossido di sodio (4.3) bastate ad ottenere una colorazione rossa più qualche goccia in eccesso (solitamente 1 ml d'idrossido di sodio risulta sufficiente ad ottenere la neutralizzazione e l'eccesso in questione).

Per eliminare la maggior parte dell'ammoniaca (si veda il punto 7.6, lettera b) della nota sul modo d'operare) far bollire dolcemente per 15 minuti.

All'occorrenza aggiungere acqua per riportare al volume di 60 ml.

Portare nuovamente il contenuto del beaker all'ebollizione, allontanare la fiamma ed aggiungere 10 ml della soluzione di formaldeide (4.1). Aggiungere ancora qualche goccia di fenoltaleina e, all'occorrenza, anche qualche goccia di soluzione d'idrossido di sodio, fino a decisa colorazione rossa. Coprire il beaker con un vetro d'orologio, portarlo su bagnomaria bollente e tenerlo per 15 minuti.

7.3. *Taratura del crogiolo*

Seccare il crogiolo filtrante (si veda il punto 5 "Apparecchiatura") fino a massa costante (circa 15 minuti) nella stufa termostatica a 120 °C (5.4).

Raffreddare in essiccatore e pesare.

7.4. *Precipitazione*

Togliere il beaker dal bagnomaria indi aggiungere, goccia a goccia ed agitando, 10 ml della soluzione di TPBS (4.6). Per effettuare questa aggiunta occorrono circa due minuti. Attendere almeno 10 minuti prima di filtrare.

7.5. Filtrazione e lavaggio

Filtrare sotto vuoto sul crogiolo filtrante tarato, lavare il beaker col liquido di lavaggio (4.7), lavare il precipitato tre volte col liquido di lavaggio (impiegandone complessivamente circa 60 ml) e due volte con 5-10 ml d'acqua.

Essiccare accuratamente il precipitato.

7.6. Essiccamento e pesata

Asciugare l'esterno del crogiolo con carta da filtro, indi portare il crogiolo con il suo contenuto in stufa e lasciarvelo per un'ora e mezza alla temperatura di 120 °C. Raffreddare in essiccatore a temperatura ambiente e pesare rapidamente.

Nota sul modo di operare

a) Se il filtrato è di colore scuro prelevare servendosi di una pipetta di precisione una parte aliquota contenente al massimo 100 mg di K₂O e trasferirla in un pallone tarato da 100 ml, aggiungere dell'acqua di bromo e portare ad ebollizione per eliminare l'eventuale eccesso di bromo. Dopo raffreddamento portare a volume, filtrare e determinare normalmente il potassio su una parte aliquota del filtrato.

b) Qualora vi sia la certezza dell'assenza di azoto ammoniacale o della sua (eliminare: "mera") presenza solamente in tracce si può evitare l'ebollizione di 15 minuti.

7.7. Parti aliquote da prelevare e relativi fattori di conversione

Tabella 1

Per il metodo 4

% K ₂ O nel concime	% K nel concime	Pesata (g)	Parte aliquota di estratto prelevata per la diluizione (ml)	Diluizione (a ml)	Parte aliquota prelevata per la precipitazione (ml)	Fattore di conversione (F), $\frac{\% K_2O}{g\ TPBK}$	Fattore di conversione (F), $\frac{\% K}{g\ TPBK}$
5-10	4.2 - 8.3	10	-	-	50	26.280	21.812
10-20	8.3 - 16.6	10	-	-	25	52.560	43.624
20-50	16.6 - 41.5	10 {	-	-	10	131.400	109.060
			oppure 50	250	50	131.400	109.060
> 50	> 41.5	5 {	-	-	10	262.800	218.120
			oppure 50	250	50	262.800	218.120

7.8. Prova in bianco

Per ogni serie di determinazioni effettuare una prova in bianco impiegando i Reattivi e solventi unicamente nelle medesime quantità utilizzate per l'analisi e tenerne conto nel calcolare il risultato finale.

7.9. Prove di controllo

Per controllare la tecnica analitica effettuare una determinazione su una parte aliquota di una soluzione acquosa di cloruro di potassio contenente al massimo 40 mg di K₂O.

8. Espressione dei risultati

Per le pesate e le diluizioni indicate nella tabella 1 applicare la formula seguente:

$$\% K_2O \text{ nel concime} = (A - a) F$$

oppure

$$\% K \text{ nel concime} = (A - a) F'$$

dove:

A= massa in g del precipitato ottenuto dal campione sottoposto all'analisi,

a= massa in g del precipitato ottenuto dalla prova in bianco,

F e F'= fattori riportati nella tabella 1.

Con pesate e diluizioni differenti da quelle della tabella 1 applicare la formula seguente:

$$\text{K}_2\text{O nel concime} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

oppure

$$\text{K nel concime} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

dove:

f= fattore di conversione TPBK in K_2O = 0,1314,

f'= fattore di conversione TPBK in K = 0,109,

D= fattore di diluizione,

M= massa in g della sostanza solubilizzata.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 4.1

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 4.1

Metodo VI.2

Determinazione del potassio solubile in acqua nei concimi organici ed organo-minerali

1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione dell'ossido di potassio totale solubile in acqua; per ossido di potassio totale solubile in acqua si intende l'ossido di potassio totale solubile in acqua dopo l'incenerimento del campione.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi dell'allegato 1 B, L. 748/84, per i quali è prevista la dichiarazione dell'ossido di potassio totale solubile in acqua.

3. Principio

Dopo incenerimento del campione, il potassio viene solubilizzato in acqua. Le eventuali sostanze interferenti vengono eliminate o complessate con appositi trattamenti, dopo di che il potassio viene precipitato come tetrafenilborato in ambiente debolmente alcalino.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata.

- 4.1. *Formaldeide.*
Soluzione limpida al 25-35 % di formaldeide.
- 4.2. Cloruro di potassio per analisi.
- 4.3. *Soluzione d'idrossido di sodio 10 mol/l.*
Si dovrà provvedere a garantire che venga impiegato esclusivamente idrossido di sodio esente da potassio.
- 4.4. *Soluzione d'indicatore:*
Sciogliere 0,5 g di fenoltaleina in alcol etilico a 90 % e portare al volume di 100 ml.
- 4.5. *Soluzione di EDTA:*
In un pallone tarato da 100 ml sciogliere in acqua 4 g del sale bisodico diidrato dell'acido etilendiamminotetraacetico. Portare a volume ed omogeneizzare.
Conservare questo reattivo in una bottiglia di plastica.
- 4.6. *Soluzione di TPBS:*
sciogliere in 480 ml d'acqua 32,5 g di tetrafenilborato di sodio, aggiungere 2 ml della soluzione d'idrossido di sodio (4.3) e 20 ml di una soluzione di cloruro di magnesio (100 g di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per litro).
Agitare per 15 minuti e filtrare su filtro senza ceneri a filtrazione lenta.
Conservare questo reattivo in una bottiglia di plastica.
- 4.7. *Liquido di lavaggio*
Diluire a 1 000 ml con acqua 20 ml della soluzione di TPBS (4.6).
- 4.8. *Acqua di bromo.*
Soluzione acquosa satura.

5. Apparecchiatura

- 5.1. Palloni tarati da 1 000 ml
- 5.2. Beaker da 250 ml
- 5.3. Crogioli filtranti con setto poroso da 5 a 20 μm
- 5.4. Stufa termostatica regolabile a $120 \pm 10^\circ\text{C}$
- 5.5. Essiccatore
- 5.6. Muffola regolabile a 400-500°C
- 5.7. Capsule di porcellana

6. Preparazione del campione

Vedere il metodo I.4.

7. Procedimento

7.1 *Incenerimento del campione*

Pesare in un'acapsula di porcellana una quantità di campione preparato pari a 10 g (5 g per i sali di potassio contenenti più del 50 % d'ossido di potassio), con l'approssimazione di 0,001 g. Incenerire in muffola a 400-500°C, avendo cura di evitare che il prodotto si infiammi con possibili perdite. Mantenere in muffola per circa 4 ore e procedere, dopo raffreddamento, al trasferimento quantitativo in un bicchiere da 600 ml, proseguendo poi come descritto nel metodo "Determinazione del potassio solubile in acqua".

8. Espressione dei risultati

Procedere come descritto nel metodo "Determinazione del potassio solubile in acqua".

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 5/08/1986 n. 180, DM 24/03/86, Metodo F1.

Posizione internazionale:

Assente

Metodo VI.3

Determinazione del potassio mediante spettrofotometria di assorbimento atomico

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione del potassio solubile in acqua.

2. Campo di applicazione

Il metodo si applica per la determinazione del potassio solubile in acqua in tutti i concimi nazionali aventi un titolo in ossido di potassio inferiore o uguale al 30% p/p.

3. Principio

Il potassio contenuto nel concime viene solubilizzato con acqua e determinato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione di fiamma.

4. Reattivi

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

4.1. Fosfato monopotassico purissimo (KH_2PO_4).

4.2. *Acido cloridrico, soluzione 6M circa.*

Diluire un volume di HCl 37% ($\rho = 1,186$) con un volume d'acqua.

4.3. *Cesio o in alternativa sodio, soluzione 10 g/l.*

In un matraccio tarato da 1000 ml, sciogliere g 12,7 di CsCl o g 14,7 di CsNO_3 , oppure g 25,0 di NaCl in 150 ml di acqua; aggiungere poi 85 ml di HCl (4.2.). Completare a volume con acqua ed omogeneizzare.

4.4. *Potassio, soluzione standard a 1000 mg/l.*

Pesare g 3,4806 di KH_2PO_4 (4.1.), precedentemente essiccato a 120°C per 2 ore, e trasferirli quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml, lavando il pesafiltri con acqua. Sciogliere completamente il sale e portare a volume con acqua.

4.5. *Potassio, soluzioni standard di lavoro.*

Dalla soluzione (4.4.) prelevare con buretta da 25 ml (5.4.) 0-5-10-15 ml da trasferire in altrettanti matracci da 500 ml. Aggiungere a ciascun matraccio 50 ml della soluzione di cesio o di sodio (4.3.) e portare a volume con acqua. Le soluzioni contengono rispettivamente 0-10-20-30 mg/l di K.

5. Apparecchiatura

5.1. Spettrofotometro di assorbimento atomico dotato di lampada a catodo cavo per potassio e bruciatore con testa da 50 mm di cammino ottico, alimentato con miscela acetilene-aria.

5.2. Matracci tarati da 500 e 1000 ml.

5.3. Pipette tarate a doppia tacca di classe AS da 5 ml.

5.4. Buretta graduata da 25 ml, divisione 0,05 ml.

6. Procedimento

6.1. Preparazione del campione per l'analisi

Preparare il campione secondo quanto previsto dal punto 6 del Metodo 4.1 riportato nella Parte I della raccolta dei metodi ufficiali di analisi.

6.2. Preparazione della soluzione

Procedere come descritto al punto 7.1 del Metodo 4.1 precedentemente menzionato, pesando g 10 (con l'approssimazione di 0,001 g) di campione e portando al volume finale di 1 litro (V_1).

6.3. Preparazione della soluzione da sottoporre a spettrofotometria di assorbimento atomico.

Dalla soluzione ottenuta come descritta al punto 6.2., prelevare, con la pipetta (5.3.), 5 ml (V_2) e trasferirli in un matraccio da 500 ml. Aggiungere 50 ml della soluzione di cesio o sodio (4.3.) e portare a volume con acqua (V).

Il peso del campione ed i volumi V_1 e V_2 possono essere opportunamente variati in funzione del contenuto in potassio del campione da sottoporre ad analisi.

6.4. Curva di taratura

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro utilizzando la lunghezza d'onda di 766,5 nm. Posizionare il bruciatore con testa ruotata di 90° rispetto al cammino ottico. Predisporre sullo strumento la lampada specifica per il potassio selezionando la lunghezza d'onda sopra riportata. Azzerare lo spettrofotometro con la soluzione standard priva di potassio. Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard di lavoro e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata, in ordinata le assorbanze ed in ascissa le relative concentrazioni.

6.5. Dosaggio

Rilevare le assorbanze della soluzione in esame operando nelle stesse condizioni descritte al punto 6.4. Riportare i valori di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione di potassio in mg/l.

7. Espressione dei risultati

Il contenuto di potassio solubile in acqua si esprime come percentuale di K_2O che si ricava utilizzando la seguente espressione:

dove:

C = concentrazione di K in mg/l riscontrata nella soluzione in esame

1,204 = fattore di trasformazione da K a K_2O

V = volume finale della soluzione in litri (nel caso attuale $V = 0,5$)

V_1 = volume finale della prima diluizione

V_2 = volume prelevato per la seconda diluizione

P = peso del campione analizzato espresso in mg.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 21/05/03 n.116, DM 8/05/03, Suppl. n.8

Posizione internazionale:

Assente