

METODI VIII

METODI

DI DETERMINAZIONE

DEGLI ELEMENTI NUTRITIVI SECONDARI

Metodo VIII.1

Estrazione del calcio totale, del magnesio totale, del sodio totale e dello zolfo totale presente sotto forma di solfato

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre il calcio totale, il magnesio totale ed il sodio totale nonché lo zolfo totale presente sotto forma di solfato in modo da dosare ciascuno di questi elementi nutritivi effettuando una sola estrazione.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai concimi per i quali il Reg. CE 2003/2003 prescrive la dichiarazione del calcio totale, del magnesio totale, del sodio totale e dello zolfo totale presente sotto forma di solfato.

3. Principio

Dissoluzione in acido cloridrico diluito portato ad ebollizione.

4. Reattivi

4.1. *Acido cloridrico diluito*

un volume di acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) più un volume d'acqua.

5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante elettrica con regolazione della temperatura.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Prelievo del campione*

L'estrazione del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo presente sotto forma di solfato va effettuata su un campione di 5 g pesato con l'approssimazione di 1 mg.

Quando tuttavia il concime contiene più del 15% di zolfo (S), ossia più del 37,5% di SO_3 , e più del 18,8% di calcio (Ca), ossia più del 26,3% di CaO, l'estrazione di calcio e zolfo si effettua su un campione di 1 g pesato con l'approssimazione di 1 mg. Trasferire il campione in un beaker da 600 ml.

7.2. *Preparazione della soluzione*

Aggiungere circa 400 ml d'acqua e, poco a poco nonché con le dovute cautele quando il campione contiene una quantità rilevante di carbonati, 50 ml d'acido cloridrico diluito (4.1). Portare la soluzione all'ebollizione e mantenerla per 30 minuti. Lasciar raffreddare agitando di quando in quando. Travasare quantitativamente in un matraccio tara-

to da 500 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto, scartando le prime frazioni. Il filtrato deve risultare perfettamente limpido; se la soluzione non viene utilizzata immediatamente il recipiente va chiuso con un tappo.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.1

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.1

Metodo VIII.2

Estrazione dello zolfo totale presente in varie forme

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre lo zolfo totale contenuto nei concimi in forma elementare e/o sotto forme chimiche diverse.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai concimi per i quali il Reg. CE 2003/2003 prescrive la dichiarazione dello zolfo totale presente in varie forme (elementare, tiosolfato, solfito, solfato).

3. Principio

Trasformazione in un ambiente alcalino dello zolfo elementare in polisolfuri e tiosolfato, seguita da ossidazione con perossido d'idrogeno di questi ultimi e dei solfiti eventualmente presenti. Le varie forme di zolfo vengono così trasformate in solfato, che viene determinato per precipitazione del solfato di bario (metodo VIII.9).

4. Reattivi

- 4.1. *Acido cloridrico diluito:*
un volume di acido cloridrico ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) più un volume d'acqua.
- 4.2. Soluzione d'idrossido di sodio al 30 % di NaOH almeno ($d = 1,33$).
- 4.3. Soluzione di perossido d'idrogeno al 30 % in massa.
- 4.4. Soluzione acquosa di cloruro di bario $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 122 g/l.

5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante elettrica con regolazione della temperatura.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

- 7.1. *Prelievo del campione*
Pesare con l'approssimazione di 1 mg una quantità di concime contenente tra gli 80 ed i 350 mg di zolfo (S), ossia tra i 200 ed i 875 mg di SO_3 .
Nel caso generale ($S < 15\%$) pesare 2,5 g. Porre il campione in un beaker da 400 ml.
- 7.2. *Ossidazione*
Aggiungere 20 ml della soluzione d'idrossido di sodio (4.2) e 20 ml d'acqua. Coprire con un vetro d'orologio. Portare ad ebollizione mantenendola per 5 minuti sulla piastra riscaldante (5.1). Allontanare dalla piastra. Raccogliere con uno spruzzo di acqua bollente lo zolfo che aderisce alle pareti del beaker. Portare ad ebollizione mantenendola per 20

minuti. Lasciar raffreddare.

Aggiungere il perossido d'idrogeno (4.3) a 2 ml per volta fino a quando non è più visibile alcuna reazione. Occorreranno da 6 ad 8 ml di perossido d'idrogeno. Lasciar continuare l'ossidazione a freddo per un'ora, quindi portare ad ebollizione mantenendola per mezz'ora. Lasciar raffreddare.

7.3. *Preparazione della soluzione da analizzare*

Aggiungere circa 50 ml d'acqua e 50 ml della soluzione d'acido cloridrico (4.1).

Se il titolo di zolfo (S) è inferiore al 5%:

filtrare la soluzione raccogliendola in un beaker da 600 ml. Lavare più volte con acqua fredda il residuo sul filtro. Al termine del lavaggio verificare l'assenza di solfato nelle ultime gocce del filtrato servendosi di una soluzione di cloruro di bario (4.4). Il filtrato deve risultare perfettamente limpido. Effettuare la determinazione dei solfati su tutto il filtrato seguendo il metodo VIII.9.

Se il titolo di zolfo (S) è pari o superiore al 5%:

travasare quantitativamente il contenuto del beaker in un matraccio tarato da 250 ml, portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto. Il filtrato deve risultare perfettamente limpido; se la soluzione non viene utilizzata immediatamente il recipiente va chiuso con un tappo. Effettuare la determinazione dei solfati su una parte aliquota di tale soluzione per precipitazione sotto forma di solfato di bario (metodo VIII.9).

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.2

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.2

Metodo VIII.3

Estrazione delle forme solubili in acqua del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo presenti sotto forma di solfato

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre le forme solubili in acqua del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo presenti sotto forma di solfati in modo da dosare ciascuno di questi elementi nutritivi effettuando una sola estrazione.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile esclusivamente ai concimi per i quali l'allegato I, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo solubili in acqua presenti sotto forma di solfati.

3. Principio

I elementi nutritivi vengono disciolti in acqua bollente.

4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata di qualità equivalente.

5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante elettrica con regolazione della temperatura.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Prelievo del campione*

- a) Quando il concime non contiene zolfo o contiene contemporaneamente non più del 3% di zolfo (S), ossia non più del 7,5% di SO_3 , e non più del 4% di calcio (Ca), ossia non più del 5,6% di CaO, pesare 5 g di concime con l'approssimazione di 1 mg.
- b) Quando il concime contiene più del 3% di zolfo (S) e più del 4% di calcio (Ca) pesare 1 g di concime con l'approssimazione di 1 mg.

Trasferire il campione in un beaker da 600 ml.

7.2. *Preparazione della soluzione*

Aggiungere circa 400 ml d'acqua e portare ad ebollizione mantenendola per 30 minuti. Lasciar raffreddare agitando di quando in quando e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto, scartando le prime frazioni. Il filtrato deve risultare perfettamente limpido. Se la soluzione non viene utilizzata immediatamente il recipiente va chiuso con un tappo.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.3

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.3

Metodo VIII.4

Estrazione dello zolfo solubile in acqua quando lo zolfo è presente sotto forme diverse

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre lo zolfo solubile in acqua presente nei concimi sotto forme diverse.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai concimi per i quali l'allegato I, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del triossido di zolfo.

3. Principio

Lo zolfo viene disciolto in acqua fredda e trasformato in solfato per ossidazione con perossido d'idrogeno in ambiente alcalino.

4. Reattivi

4.1. *Acido cloridrico diluito:*

un volume di acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) più un volume d'acqua.

4.2. Soluzione d'idrossido di sodio al 30 % di NaOH almeno ($d_{20} = 1,33$).

4.3. Soluzione di perossido d'idrogeno al 30 % in massa.

5. Apparecchiatura

5.1. Pallone tarato di Stohmann da 500 ml.

5.2. Agitatore rotativo (30-40 rotazioni al minuto).

5.3. Piastra riscaldante elettrica con regolazione della temperatura.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Prelievo del campione*

- a) Quando il concime contiene contemporaneamente non più del 3% di zolfo (S), ossia non più del 7,5% di SO_3 , e non più del 4% di calcio (Ca), ossia non più del 5,6% di CaO, pesare 5 g di concime con l'approssimazione di 1 mg.

- b) Quando il concime contiene più del 3% di zolfo (S) e più del 4% di calcio (Ca) pesare 1 g di concime con l'approssimazione di 1 mg.

Trasferire il campione in un pallone tarato da 500 ml (5.1).

7.2. *Preparazione della soluzione*

Aggiungere circa 400 ml d'acqua. Tappare. Agitare per 30 minuti nell'agitatore

(5.2). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto. Se la soluzione non viene utilizzata immediatamente il recipiente va chiuso con un tappo.

7.3. *Ossidazione della parte aliquota da analizzare*

Prelevare dalla soluzione d'estrazione filtrata una parte aliquota non superiore a 50 ml, che contenga se possibile tra i 20 ed i 100 mg di zolfo (S) e porla in un beaker di adeguata capacità.

Se necessario portare al volume di 50 ml con acqua. Aggiungere 3 ml di soluzione d'idrossido di sodio (4.2) e 2 ml di soluzione di perossido d'idrogeno (4.3). Coprire con un vetro d'orologio e far bollire dolcemente per un'ora sulla piastra riscaldante (5.3). Continuare ad aggiungere la soluzione di perossido d'idrogeno (4.3) a 1 ml per volta (sino ad un massimo di 5 ml) fino a quando non è più rilevabile alcuna reazione.

Lasciar raffreddare. Togliere il vetro d'orologio e lavarne la faccia inferiore nel beaker. Aggiungere circa 20 ml d'acido cloridrico diluito (4.1). Portare al volume di circa 300 ml con acqua.

Effettuare la determinazione dei solfati su tutta la soluzione ossidata seguendo il metodo VIII.9.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.4

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.4

Metodo VIII.5

Estrazione e determinazione dello zolfo elementare

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre e dosare lo zolfo elementare contenuto nei concimi.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai concimi per i quali l'allegato I, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione dello zolfo totale in forma elementare.

3. Principio

Estrazione dello zolfo elementare mediante solfuro di carbonio previa eliminazione dei composti solubili, con successiva determinazione gravimetrica dello zolfo così estratto.

4. Reattivi

Solfuro di carbonio.

AVVERTENZA: Nell'ambito di questo modo di operare si utilizza solfuro di carbonio (CS₂). Ciò richiede particolari provvedimenti di sicurezza, segnatamente per quanto riguarda:

- lo stoccaggio del CS₂,
- l'apparecchiatura di protezione del personale,
- l'igiene del lavoro,
- la protezione contro gli incendi e le esplosioni,
- l'eliminazione del reagente.

L'applicazione di questo metodo esige personale altamente qualificato ed un'adeguata apparecchiatura di laboratorio.

5. Apparecchiatura

- 5.1. Pallone di estrazione da 100 ml con collo smerigliato.
- 5.2. Apparecchio di Soxhlet, con i ditali filtranti del caso.
- 5.3. Evaporatore rotante sotto vuoto.
- 5.4. Stufa elettrica con ventilazione, regolata a 90 ± 2 °C.
- 5.5. Scatole tipo Petri in porcellana, di diametro compreso tra 5 e 7 cm ed altezza non superiore a 5 cm.
- 5.6. Piastra riscaldante elettrica con regolazione della temperatura.

6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

7. Modo di operare

7.1. *Pesata*

Pesare con l'approssimazione di 1 mg una quantità del campione compresa tra 5 e 10 g un mg e trasferirla nel ditale dell'apparecchio di Soxhlet (5.2).

7.2. *Estrazione dello zolfo*

Lavare a fondo il contenuto del ditale con acqua calda per eliminare tutti i composti solubili. Essiccare nella stufa a 90 °C (5.4) per almeno un'ora. Introdurre il ditale nell'apparecchio di Soxhlet (5.2).

Dopo aver introdotto alcune palline di vetro nel pallone dell'apparecchio (5.1) tararlo (P_0), quindi versarvi 50 ml di solfuro di carbonio (4.1).

Raccordare il pallone all'apparecchio ed estrarre lo zolfo elementare per sei ore. Quindi interrompere il riscaldamento e, una volta raffreddato, staccare il pallone dall'apparecchio. Raccordare il pallone all'evaporatore rotante (5.3) ed interrompere l'evaporazione quando il contenuto del pallone solidifica formando una massa spugnosa.

Essiccare quindi il pallone nella stufa a 90 °C (5.4) fino a peso costante (P_1). Generalmente ciò richiede un'ora.

7.3. *Determinazione della purezza dello zolfo elementare estratto*

Unitamente allo zolfo elementare il solfuro di carbonio potrebbe aver estratto altre sostanze. La purezza dello zolfo elementare si determina nel modo seguente:

dopo aver omogeneizzato quanto più compiutamente possibile il contenuto del pallone prelevare da 2 a 3 g di sostanza, pesati con l'approssimazione di 1 mg (n), e trasferirli nella scatola di Petri (5.5). Pesare il tutto (P_2), indi metterlo sulla piastra riscaldante (5.6) regolata in modo da non superare i 220 °C per non provocare la combustione dello zolfo. Continuare la sublimazione per tre o quattro ore fino a massa costante (P_3).

Nota: Per alcuni concimi può risultare privo d'interesse conoscere il grado di purezza dello zolfo. In tal caso interrompere il procedimento alla fine di 7.2.

8. Espressione dei risultati

La percentuale di zolfo elementare (S) contenuto nel concime è data dalle formule seguenti:

$$\begin{aligned} \text{S non puro (\%)} \text{ del concime} &= \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100 \\ \text{Purezza dello zolfo estratto (\%)} &= \frac{P_2 - P_3}{n} \times 100 \\ \text{S puro (\%)} \text{ del concime} &= \frac{(P_1 - P_0)(P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100 \end{aligned}$$

dove:

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

P_0 = massa del pallone di Soxhlet espressa in g,

P_1 = massa espressa in g del pallone di Soxhlet e dello zolfo non puro dopo essiccazione,

n = massa espressa in g dello zolfo non puro sottoposto a purificazione,

P_2 = massa espressa in g della scatola di Petri

P_3 = massa espressa in g della scatola di Petri dopo sublimazione dello zolfo.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.5

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.5

Metodo VIII.6

Determinazione manganometrica del calcio estratto dopo precipitazione sotto forma di ossalato

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare il calcio in estratti di concime.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai concimi per i quali l'allegato I, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del calcio totale e/o solubile in acqua.

3. Principio

Precipitazione del calcio contenuto in una parte aliquota della soluzione d'estrazione sotto forma di ossalato, con successiva titolazione dell'acido ossalico mediante permanganato di potassio.

4. Reattivi

4.1. *Acido cloridrico diluito:*

un volume di acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) più un volume d'acqua.

4.2. *Acido solforico diluito (1:10):*

un volume di acido solforico ($d_{20} = 1,84$ g/ml) in dieci volumi d'acqua.

4.3. *Soluzione d'ammoniaca (1:1):*

un volume di ammoniaca ($d_{20} = 0,88$ g/ml) e un volume d'acqua.

4.4. Soluzione satura di ossalato ammonico ((NH₄)₂ C₂O₄ H₂O) a temperatura ambiente (circa 40 g/l).

4.5. Soluzione d'acido citrico al 30 % (m/v).

4.6. Soluzione di cloruro ammonico al 5 % (m/v).

4.7. Soluzione di blu di bromotimolo allo 0,1 % (m/v) in alcol etilico a 95 %.

4.8. Soluzione di verde di bromocresolo allo 0,04 % (m/v) in alcol etilico a 95 %.

4.9. Soluzione titolata di permanganato di potassio 0,02 mol/l.

5. Apparecchiatura

5.1. Crogiolo filtrante in vetro sinterizzato con setto poroso da 5 a 20 µm.

5.2. Bagnomaria.

6. Preparazione della parte aliquota da sottoporre ad analisi

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare una parte aliquota della soluzione d'estrazione (v_1) ottenuta con il metodo VIII.1 o VIII.3, contenente tra 15 e 50 mg di Ca (ossia da 21 a 70 mg di CaO). Sia v_2 il volume di tale aliquota. Versare l'aliquota in un

beaker da 400 ml. All'occorrenza neutralizzare (viraggio dell'indicatore (4.7) da verde a blu) con qualche goccia della soluzione d'ammoniaca (4.3).
Aggiungere 1 ml della soluzione d'acido citrico (4.5) e 5 ml della soluzione di cloruro ammonico (4.6).

7. Precipitazione dell'ossalato di calcio

Aggiungere circa 100 ml d'acqua. Portare ad ebollizione, aggiungere da 8 a 10 gocce della soluzione d'indicatore (4.8) e, goccia a goccia, 50 ml di una soluzione calda di ossalato ammonico (4.4). Se si forma un precipitato scioglierlo aggiungendo qualche goccia d'acido cloridrico (4.1). Neutralizzare molto lentamente con la soluzione ammoniacale (4.3), agitando in continuazione sino ad ottenere un pH compreso tra 4,4 e 4,6 (viraggio dell'indicatore (4.8) dal verde al blu). Trasferire il beaker nel bagnomaria (5.2) bollente e mantenervelo per circa 30 minuti. Togliere il beaker dal bagno, lasciar riposare per un'ora e filtrare attraverso il crogiolo (5.1).

8. Titolazione dell'ossalato precipitato

Lavare beaker e crogiolo fino a completa eliminazione dell'eccesso di ossalato ammonico (verificabile con l'assenza di cloruro nelle acque di lavaggio). Trasferire il contenuto del crogiolo nel beaker da 400 ml e sciogliere il precipitato con 50 ml d'acido solforico caldo (4.2). Aggiungere acqua nel beaker così da ottenere un volume di circa 100 ml. Portare ad una temperatura di 70-80 °C e titolare goccia a goccia mediante soluzione di permanganato (4.9) fino a quando la colorazione rosa persiste per un minuto. Sia n il volume necessario.

9. Espressione dei risultati

Il titolo di calcio (Ca) del concime è:

$$Ca (\%) = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{v_1}{v_1 \times v_2}$$

dove

n = numero dei ml di permanganato impiegati,

m = massa in g del campione,

v_2 = volume in ml dell'aliquota,

v_1 = volume della soluzione d'estrazione in ml,

t = molarità della soluzione di permanganato in moli per litro.

$$CaO (\%) = Ca (\%) \times 1,400$$

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.6

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.6

Metodo VIII.7

Determinazione del magnesio per spettrometria ad assorbimento atomico

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare il magnesio negli estratti di concimi.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile agli estratti di concimi CE, ottenuti con i metodi VIII.1 e VIII.3, per i quali è prescritta la dichiarazione del magnesio totale e/o del magnesio solubile in acqua, ad eccezione dei seguenti concimi elencati nell'Allegato I D, Reg. CE 2003/2003, relativo ai elementi nutritivi secondari:

- tipo 4 (kieserite),
- tipo 5 (solfato di magnesio) e tipo 5.1 (soluzione di solfato di magnesio),

e ad eccezione del seguente concime, elencato nell'Allegato I A 3, Reg. CE 2003/2003, relativo ai concimi potassici.

- tipo 7 (kieserite con solfato di potassio),

ai quali si applica il metodo VIII.8.

Il presente metodo è applicabile a tutto gli estratti di concimi che contengano elementi in quantità tali da interferire nella determinazione complessometrica del magnesio.

3. Principio

Determinazione del magnesio per spettrofotometria ad assorbimento atomico previa appropriata diluizione dell'estratto.

4. Reattivi

4.1. Soluzione d'acido cloridrico 1 mol/l.

4.2. Soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l.

4.3. Soluzione di riferimento di magnesio a 1,00 mg/ml:

4.3.1. sciogliere 1,013 g di solfato di magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nella soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) e portare a volume, oppure

4.3.2. pesare 1,658 g d'ossido di magnesio (MgO), preventivamente calcinato per eliminare ogni traccia di carbonati. Trasferire in un beaker con 100 ml d'acqua e 120 ml di soluzione d'acido cloridrico 1 mol/l (4.1). A dissoluzione terminata travasare quantitativamente in un pallone tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare, oppure

4.3.3. soluzione campione reperibile in commercio.

Il laboratorio è responsabile del controllo di tali soluzioni campione.

4.4. *Soluzione di cloruro di stronzio:*

sciogliere 75 g di cloruro di stronzio ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in una soluzione d'acido cloridrico (4.2) e portare al volume di 500 ml con la stessa soluzione d'acido.

5. Apparecchiatura

Spettrofotometro d'assorbimento atomico dotato di lampada al magnesio, regolata a 285,2 nm.
Fiamma acetilene-aria.

6. Preparazione del campione

Si vedano i metodi VIII.1 e VIII.3.

7. Modo di operare

- 7.1. Se il concime ha un titolo dichiarato di magnesio (Mg) superiore al 6% (ossia più del 10% di mgO) prelevare 25 ml (V₁) della soluzione d'estrazione (6). Trasferire in un pallone tarato da 100 ml, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.
Sia $D_1 = 100/V_1$ il fattore di diluizione.
- 7.2. Servendosi di una pipetta di precisione prelevare 10 ml della soluzione d'estrazione (6) o della soluzione (7.1). Travasare in un pallone tarato da 200 ml, portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare. Il fattore di diluizione è 200/10.
- 7.3. Diluire la soluzione (7.2) con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) così da ottenere una concentrazione che rientri nella zona di lavoro ottimale dello spettrofotometro (5.1). Sia V₂ il volume dell'estrazione in 100 ml. Sia $D_2 = 100/V_2$ il fattore di diluizione.
La soluzione finale deve contenere il 10 % v/v della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).
- 7.4. *Preparazione della soluzione per la prova in bianco*
Preparare una soluzione per la prova in bianco ripetendo l'intero procedimento a partire dall'estrazione (metodo VIII.1 o VIII.3) ed omettendo unicamente il campione di concime.
- 7.5. *Preparazione delle soluzioni di taratura*
Preparare almeno 5 soluzioni di riferimento corrispondenti alla zona ottimale di misura dello spettrofotometro (5.) diluendo la soluzione di riferimento (4.3) con l'acido cloridrico 0,5 mol/l.
Queste soluzioni devono contenere il 10 % v/v della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).
- 7.6. *Misure*
Preparare lo spettrofotometro (5.1) per le misurazioni alla lunghezza d'onda di 285,2 nm. Polverizzare nell'ordine le soluzioni di riferimento (7.5), la soluzione del campione (7.3) e la soluzione per la prova in bianco (7.4), lavando accuratamente l'apparecchio con la soluzione oggetto della misurazione successiva. Ripetere tale operazione tre volte. Tracciare la curva di taratura riportando in ordinate il valore ottenuto con lo spettrofotometro per ciascuna delle soluzioni di taratura (7.5) ed in ascisse le corrispondenti concentrazioni di magnesio in µg/ml. Con l'aiuto della curva di taratura determinare quindi la concentrazione in magnesio della soluzione del campione (7.3), definita X_s, e della prova in bianco (7.4), definita X_b.

8. Espressione dei risultati

Tenendo conto della prova in bianco e basandosi sulle soluzioni di riferimento calcolare la quantità di magnesio (Mg) o di ossido di magnesio (MgO) presente nel campione.

Il titolo in magnesio (Mg) nel concime, espresso in percentuale, è:

$$\text{Mg} \cdot (\%) = \frac{(X_s - X_b) D_1 (200/10) D_2 500.100}{1000.1000 M}$$

dove

X_s = concentrazione della soluzione per la prova in bianco letta sulla curva di taratura, in $\mu\text{g}/\text{ml}$.

X_b = concentrazione della soluzione per la prova in bianco letta sulla curva di taratura, in $\mu\text{g}/\text{ml}$.

D_1 = fattore di diluizione quando la soluzione è diluita secondo (7.1);

- Il suo valore è 4 se si prelevano 25 ml.

- Il suo valore è 1 se non si effettua la diluizione suddetta.

D_2 = fattore di diluizione in 7.3,

M = massa in g del campione sottoposto ad estrazione.

$\text{MgO} (\%) = \text{mg} (\%)/0,6$

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.7

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.7

Metodo VIII.8

Determinazione complessometrica del magnesio

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare il magnesio negli estratti di concimi.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile agli estratti dei seguenti concimi CE, per i quali è prescritta la dichiarazione del magnesio totale e/o del magnesio solubile in acqua:

- concimi elencati nell'Allegato I, Reg. CE 2003/2003 concimi azotati semplici dei tipi 1b e 1c (nitrato di calcio e magnesio), 7 (solfonitrato di magnesio), 8 (concimi azotati con magnesio) e concimi potassici semplici dei tipi 2 (sale grezzo di potassio arricchito), 4 (cloruro di potassio contenente magnesio), 6 (solfato di potassio contenente sali di magnesio),
- concimi elencati nell'Allegato I D, Reg. CE 2003/2003 relativo agli elementi nutritivi secondari.

3. Principio

Solubilizzazione del magnesio con i metodi VIII.1 e/o VIII.3. Prima titolazione di Ca e mg mediante EDTA in presenza di nero eriocromo T. Seconda titolazione del Ca mediante EDTA in presenza di calceina o di acido calconcarbonico. Determinazione del magnesio per differenza.

4. Reattivi

4.1. Soluzione campione di magnesio 0,05 mol/l:

4.1.1. sciogliere 1,232 g di solfato di magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nella soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.11) e portare al volume di 100 ml con lo stesso acido, oppure

4.1.2. pesare 2,016 g d'ossido di magnesio (MgO), preventivamente calcinato per eliminare ogni traccia di ricarbonazione. Trasferire in un beaker con 100 ml d'acqua.

Aggiungere agitando circa 120 ml di soluzione d'acido cloridrico 1 mol/l (4.12).

A dissoluzione terminata travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a volume ed omogeneizzare.

1 ml delle soluzioni 4.1.4 e 4.1.2 dovrà contenere 1,216 mg di Mg (= 2,016 mg di MgO).

Il laboratorio è responsabile del controllo di tali soluzioni campione.

4.2. Soluzione 0,05 molare di EDTA

Pesare 18,61 g del sale bisodico diidrato dell'acido etilendiamminotetraacetico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), trasferirli in un beaker da 1000 ml e scioglierli con 600-800 ml d'acqua. Travasare quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 1 000 ml. Portare a volume ed omogeneizzare. Controllare tale soluzione con la soluzione campione (4.1) prelevando 20 ml di quest'ultima e titolando con la tecnica analitica di cui in (7.2).

1 ml della soluzione di EDTA deve corrispondere a 1,216 mg di Mg (= 2,016 mg di MgO) ed a 2,004 mg di Ca (= 2,804 mg CaO) (si vedano le note 10.1 e 10.6).

- 4.3. *Soluzione campione 0,05 molare di calcio*
 Pesare 5,004 g di carbonato di calcio a secco. Trasferirli in a beaker con 100 ml d'acqua. Aggiungere lentamente ed agitando circa 120 ml della soluzione d'acido cloridrico 1 mol/l (4.12).
 Portare ad ebollizione per eliminare l'anidride carbonica, raffreddare e trasferire quantitativamente in un pallone tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Controllare la corrispondenza di questa soluzione con la soluzione di EDTA (4.2) seguendo la tecnica analitica descritta in (7.3). 1 ml di questa soluzione deve contenere 2,004 mg di Ca (= 2,804 mg di CaO) e corrispondere ad 1 ml della soluzione 0,05 molare di EDTA (4.2).
- 4.4. *Indicatore alla calceina*
 Mescolare accuratamente in mortaio 1 g di calceina con 100 g di cloruro di sodio. Utilizzare 10 mg di questa miscela. L'indicatore vira dal verde all'arancione. Si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione arancione priva di riflessi verdi.
- 4.5. *Indicatore all'acido calconcarbonico*
 Sciogliere 400 mg d'acido calconcarbonico in 100 ml d'alcol metilico. Questa soluzione si conserva per sole quattro settimane. Utilizzarne tre gocce. L'indicatore vira dal rosso al blu. Si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu priva di riflessi rossi.
- 4.6. *Indicatore al nero eriocromo T*
 Sciogliere 300 mg di nero eriocromo T in una miscela di 25 ml di propanolo-1 e 15 ml di trietanolamina. Questa soluzione si conserva per sole quattro settimane. Utilizzarne tre gocce. L'indicatore vira dal rosso al blu. Si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu priva di riflessi rossi. Per il viraggio è necessaria la presenza di magnesio; all'occorrenza aggiungere quindi 1 ml della soluzione campione di magnesio (4.1) durante la titolazione.
 In presenza concomitante di calcio e magnesio l'EDTA complessa prima calcio e poi il magnesio; in questo caso i due elementi vengono dosati contemporaneamente.
- 4.7. *Soluzione di cianuro di potassio*
 Soluzione acquosa di KCN al 2%. Non aspirare con la bocca e vedere nota 10.7.
- 4.8. *Soluzione d'idrossido di potassio e di cianuro di potassio*
 Sciogliere 280 g di KOH e 66 g di KCN in acqua, portare al volume di 1000ml ed omogeneizzare.
- 4.9. *Soluzione tampone pH 10,5*
 In un pallone tarato da 500 ml contenente 200 ml d'acqua sciogliere 33 g di cloruro ammonico, aggiungere 250 ml d'ammoniaca ($d_{20} = 0,91$ g/ml), portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Controllare periodicamente il pH di questa soluzione.
- 4.10. Acido cloridrico diluito: 1 volume d'acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) con un volume d'acqua.
- 4.11. Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l.
- 4.12. Soluzione d'acido cloridrico circa 1 mol/l.
- 4.13. Soluzione d'idrossido di sodio 5 mol/l.

5. Apparecchiatura

- 5.1. Agitatore magnetico o meccanico.
- 5.2. pH metro

6. Prova di controllo

Effettuare una determinazione su parti aliquote delle soluzioni (4.1) e (4.3) tali da ottenere un rapporto Ca/Mg approssimativamente uguale a quello della soluzione da sottoporre ad analisi. A questo scopo prelevare una quantità di (a) ml della soluzione campione di mg (4.3) e una quantità di (b-a) ml della soluzione campione (4.1). (a) e (b) sono i ml di soluzione d'EDTA utilizzati nelle due titolazioni effettuate sulla soluzione da analizzare. Questo procedimento risulta corretto solo se le soluzioni di EDTA, di calcio e di magnesio sono esattamente equivalenti. Diversamente vanno apportate correzioni.

7. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

Si vedano i metodi VIII.1 e VIII.3.

8. Determinazione

8.1. Aliquota da prelevare

La parte aliquota conterrà per quanto possibile da 9 a 18 mg di magnesio (= 15-30 mg di MgO).

8.2. Titolazione in presenza di nero eriocromo T

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare una parte aliquota (8.1) della soluzione da analizzare e trasferirla in un beaker da 400 ml. Neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso mediante la soluzione d'idrossido di sodio 5 mol/l (4.13). Diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 5 ml della soluzione tampone (4.9). Il pH misurato potenziometricamente dovrà risultare pari a $10,5 \pm 0,1$. Aggiungere 2 ml della soluzione di cianuro di potassio (4.7) e tre gocce dell'indicatore al nero eriocromo T (4.6). Titolare con la soluzione di EDTA (4.2) agitando dolcemente con l'agitatore (5.1) (si vedano i punti 10,2, 10,3 e 10,4). Sia "b" il numero di ml della soluzione d'EDTA 0,05 mol/l.

8.3. Titolazione in presenza di calceina o di acido calconcarbonico

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare una parte aliquota della soluzione da analizzare uguale a quella impiegata nella titolazione precedente e trasferirla in un beaker da 400 ml. Neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso mediante la soluzione d'idrossido di sodio 5 mol/l (4.13). Diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 10 ml della soluzione KOH/KCN (4.8) e l'indicatore (4.4 o 4.5). Titolare con la soluzione d'EDTA (4.2), agitando dolcemente con l'agitatore (5.1) (si vedano i punti 10,2, 10,3 e 10,4). Sia "a" il numero di ml della soluzione d'EDTA 0,05 mol/l.

9. Espressione dei risultati

Per i concimi CE cui è applicabile questo metodo (5 g di concime in 500 ml d'estratto) il titolo del concime (in percentuale) è dato da:

$$\text{MgO (\%)} \text{ nel concime} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$
$$\text{Mg (\%)} \text{ nel concime} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

dove

a = ml di soluzione d'EDTA 0,05 mol/l impiegati nella titolazione in presenza di calceina od acido calconcarbonico,

b = ml di soluzione d'EDTA 0,05 mol/l impiegati nella titolazione in presenza di nero eriocromo T,
 M = massa (in g) di campione presente nella parte aliquota prelevata,
 $T = 0,2016 \times$ molarità della soluzione d'EDTA/0,05 (si veda 4.2),
 $T' = 0,1216 \times$ molarità della soluzione d'EDTA/0,05 (si veda 4.2)

10. Note

- 10.1. Il rapporto stechiometrico EDTA-metallo nelle analisi complessometriche è sempre 1:1, indipendentemente dalla valenza del metallo e nonostante il fatto che l'EDTA è quadri-valente. La soluzione di titolazione dell'EDTA e le soluzioni di riferimento saranno quindi molari e non normali.
- 10.2. Gli indicatori complessometrici risultano spesso sensibili all'azione dell'aria. La soluzione può sbiadire nel corso della titolazione. In tal caso occorre aggiungere una o due gocce d'indicatore. Ciò è vero in particolare per il nero eriocromo e per l'acido calconcarbonico.
- 10.3. I complessi metallo-indicatore sono sovente relativamente stabili e può verificarsi un ritardo del viraggio. Le ultime gocce di EDTA vanno quindi aggiunte lentamente, aggiungendo altresì una goccia della soluzione 0,05 mol/l di magnesio (4.1) o di calcio (4.3) per avere la sicurezza di non aver superato il punto di viraggio. Ciò risulta vero in particolare per il complesso eriocromo-magnesio.
- 10.4. Il viraggio dell'indicatore non va osservato dall'alto verso il basso, bensì orizzontalmente attraverso la soluzione, ponendo il beaker contro uno sfondo bianco adeguatamente esposto alla luce. Il viraggio dell'indicatore può anche essere osservato agevolmente collocando il beaker su un vetro smerigliato illuminato moderatamente da sotto (lampada da 25 W).
- 10.5. L'esecuzione di quest'analisi richiede una certa esperienza. Sarà pertanto opportuno esercitarsi tra l'altro ad osservare i viraggi con le soluzioni di riferimento 4.1 e 4.3. È vivamente consigliato far effettuare tutte le determinazioni dallo stesso analista.
- 10.6. L'impiego di una soluzione d'EDTA a titolo garantito (ad esempio Titrisol o Normex) può semplificare il controllo dell'equivalenza delle soluzioni di riferimento 4.1, 4.2 e 4.3.
- 10.7. Le soluzioni contenenti cianuro di potassio non vanno versate nella rete di scarico senza aver prima trasformato il cianuro in un composto non nocivo, ad esempio per ossidazione con sodio ipoclorito preceduta da alcalinizzazione.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.8

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.8

Metodo VIII.9

Determinazione dei solfati

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per determinare lo zolfo presente negli estratti di concime sotto forma di solfati.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile alla determinazione dei solfati presenti negli estratti ottenuti con i metodi VIII.1, VIII.2, VIII.3 e VIII.4.

3. Principio

Determinazione gravimetrica dei solfati precipitati come solfato di bario.

4. Reattivi

- 4.1. *Acido cloridrico diluito:*
un volume di acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) più un volume d'acqua.
- 4.2. Cloruro di bario $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, soluzione acquosa 122 g/l.
- 4.3. Nitrato d'argento, soluzione acquosa 5 g/l.

5. Apparecchiatura

- 5.1. Capsule di porcellana per incenerimento.
- 5.2. Bagnomaria.
- 5.3. Stufa di essiccazione regolata a $105 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$.
- 5.4. Forno elettrico regolato a $800 \text{ °C} \pm 50 \text{ °C}$ in atmosfera ossidante.

6. Modo di operare

- 6.1. *Prelievo della soluzione*
Servendosi di una pipetta di precisione prelevare una parte aliquota di una delle soluzioni d'estrazione indicate al paragrafo 2 contenente da 20 a 100 mg di S, ossia tra 50 e 250 mg di SO_3 .
Trasferire detta aliquota in un beaker di capacità adeguata. Aggiungere 20 ml d'acido cloridrico diluito (4.1). Portare al volume di circa 300 ml con acqua.
- 6.2. *Precipitazione*
Portare la soluzione ad ebollizione. Aggiungere goccia a goccia circa 20 ml della soluzione di cloruro di bario (4.2), agitando vigorosamente la soluzione contenuta nel beaker. Far bollire per alcuni minuti.
Immergere il beaker, coperto con un vetro d'orologio, in nel bagnomaria bollente (5.2) per un'ora. Lasciar quindi riposare a caldo ($\pm 60 \text{ °C}$) fino alla chiarificazione del surnatante. Decantare la soluzione limpida per filtro senza ceneri a filtrazione lenta. Lavare più

volte il precipitato per decantazione con un volume adeguato d'acqua calda. Proseguire il lavaggio del precipitato sul filtro fino ad eliminazione dei cloruri. Effettuare la verifica con la soluzione di nitrato d'argento (4.3).

6.3. *Incenerimento e pesata del precipitato*

Trasferire il filtro con il precipitato in una capsula di porcellana (5.1) precedentemente tarata con l'approssimazione di 0,1 mg. Essiccare nella stufa (5.3) e calcinare per mezz'ora a circa 800 °C nel forno (5.4). Lasciar raffreddare in essiccatore e pesare con l'approssimazione di 0,1 mg.

7. **Espressione dei risultati**

1 mg di solfato di bario corrisponde a 0,137 mg di S, ossia a 0,343 mg di SO₃.

Il titolo del concime in percentuale di S è dato da:

$$S (\%) = w \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

$$SO_3 (\%) = S (\%) \times 2,5$$

dove

w = massa in mg del precipitato di solfato di bario,

v₁ = volume della soluzione d'estrazione in ml,

v₂ = volume in ml dell'aliquota,

m = massa in g del campione sottoposto ad analisi.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.9

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.9

Metodo VIII.10

Determinazione del sodio estratto

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per dosare il sodio negli estratti di concime.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile agli estratti dei concimi per i quali l'Allegato I, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del sodio.

3. Principio

Dopo opportuna diluizione dell'estratto ottenuto con i metodi VIII.1 e/o VIII.3 si determina il titolo di sodio della soluzione per spettrofotometria ad emissione di fiamma.

4. Reattivi

4.1. *Acido cloridrico diluito:*

un volume di acido cloridrico ($d_{20} = 1,18$ g/ml) più un volume d'acqua.

4.2. Nitrato di alluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

4.3. Cloruro di cesio, CsCl .

4.4. Cloruro di sodio anidro, NaCl .

4.5. *Soluzione di cloruro di cesio e nitrato di alluminio:*

sciogliere in acqua 50 g di cloruro di cesio (4.3) e 250 g di nitrato di alluminio (4.2) in un pallone tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

4.6. *Soluzione di riferimento di sodio 1 mg/ml di Na:*

sciogliere in acqua 2,542 g di cloruro di sodio (4.4) in un pallone tarato da 1000 ml. Aggiungere 10 ml d'acido cloridrico (4.1). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad emissione di fiamma regolato alla lunghezza d'onda di 589,3 nm.

6. Soluzioni di riferimento

6.1. Trasferire 10 ml della soluzione di riferimento (4.6) in un pallone tarato da 250 ml. Portare a volume ed omogeneizzare. Concentrazione della soluzione: 40 $\mu\text{g/ml}$ of Na

6.2. Trasferire 0, 5, 10, 15, 20, 25 ml della soluzione intermedia (6.1) in matracci tarati da 100 ml. Aggiungere 10 ml della soluzione (4.5). Portare a volume ed omogeneizzare. Concentrazione delle soluzioni: 0, 2, 4, 6, 8, 10 $\mu\text{g/ml}$ di Na.

7. Preparazione delle soluzioni da sottoporre ad analisi

In funzione del previsto titolo di sodio nella soluzione d'estrazione ottenuta con il metodo VIII.1 o

VIII.3 (5 g di concime in 500 ml) diluire conformemente alle indicazioni della seguente tabella:

Na ₂ O (%)	Na (%)	Diluizione intermedia		Diluizione finale		Fattore di diluizione
		Prelievo (ml) (v ₂)	Diluizione a ml (v ₃)	Prelievo (ml) (v ₄)	Diluizione a ml	
3 - 5	2,2 - 3,7	10	50	10	100	50
5 - 10	3,7 - 7,4	10	100	10	100	100
10 - 20	7,4 - 15	10	100	5	100	200
20 - 38	15 - 28	5	100	5	100	400

La diluizione intermedia va effettuata con acqua. Per la diluizione finale aggiungere 10 ml della soluzione (4.5) nel pallone tarato da 100 ml.

Per una pesata di 1 g di concime moltiplicare per cinque il volume della diluizione finale (v₄).

8. Determinazione

Preparare lo spettrofotometro (5.1) per le misurazioni a 589,3 nm. Tarare l'apparecchio misurando la risposta delle soluzioni di riferimento (6.2), indi regolare la sensibilità dell'apparecchio in modo da utilizzare tutta la scala quando viene impiegata la soluzione di riferimento a concentrazione più elevata. Misurare quindi la risposta della soluzione del campione da analizzare (7). Ripetere tre volte questa operazione.

9. Calcolo dei risultati

Stabilire la curva di taratura riportando in ordinata le medie delle risposte per ciascuna delle soluzioni di riferimento ed in ascissa le concentrazioni corrispondenti espresse in µg per ml. Determinare quindi sulla curva la concentrazione in sodio della soluzione in esame. Calcolare la quantità di sodio basandosi sulle soluzioni di riferimento, tenendo conto delle diluizioni effettuate. Esprimere i risultati in percentuale del campione.

La percentuale in sodio (Na) del concime è data da:

$$\text{Na (\%)} = x \cdot \frac{v_3}{v_4} \frac{v_1}{v_2} \frac{10^{-2}}{m}$$

$$\text{Na}_2\text{O (\%)} = \text{Na (\%)} \times 1,348$$

dove

x = concentrazione della soluzione introdotta nello spettrofotometro in µg/ml,

v₁ = volume della soluzione d'estrazione in ml,

v₂ = volume in ml dell'aliquota per la diluizione intermedia,

v₃ = volume in ml della diluizione intermedia,

v₄ = volume in ml dell'aliquota per la diluizione finale (in 100 ml),

m = massa in g del campione.

Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 8.10

Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 8.10

Metodo VIII.11

Determinazione del calcare totale (espresso come CaO) in alcuni correttivi calcici

1. Oggetto

Il presente documento presenta un metodo rapido e convenzionale per la determinazione del contenuto in carbonato di calcio totale espresso come CaO in alcuni correttivi calcici.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica esclusivamente alle calci di depurazione e alle sospensioni di calcare.

3. Principio

Il metodo si basa sulla determinazione gas volumetrica della CO₂ che si sviluppa trattando il materiale con HCl, esprimendo il risultato come CaO contenuto nel materiale tal quale.

4. Reattivi

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

- 4.1. *Acido cloridrico HCl soluzione 1:1 (v/v):*
diluire 500 ml di HCl 37% ($\rho = 1,186$) con 500 ml di acqua.

5. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura di laboratorio ed in particolare:

- 5.1. Stufa regolabile a 105 ± 2 °C a circolazione d'aria.
- 5.2. Capsule di porcellana a fondo piatto (capacità 150-200 ml).
- 5.3. Mortaio e pestello.
- 5.4. Setaccio con apertura delle maglie di 0,2 mm.
- 5.5. Calcimetro di Dietrich-Fruehling (figura 1) contenente acqua, satura di CO₂ leggermente colorata per comodità di lettura, o apparecchio equivalente.
- 5.6. Termometro per la misurazione della temperatura ambientale.
- 5.7. Barometro a mercurio.

6. Procedimento

6.1. *Preparazione del campione*

Dal campione, prelevato e trattato come prescritto nel Supplemento n° 1 dei Metodi Ufficiali di Analisi per i Fertilizzanti pesare esattamente, con approssimazione di 0,01 g, 25 g in un capsula di porcellana 5.2. disponendoli in strato sottile. Porre la capsula nella stufa 5.1., mantenendola per 5 ore a 105°C ed, in ogni caso, fino a peso costante. La differenza di peso, espressa in percentuale, viene considerata come contenuto percentuale di acqua nel campione in esame.

Recuperare quantitativamente il campione seccato dalla capsula, macinandolo utilizzan-

do il mortaio 5.3. Passare il campione macinato attraverso il setaccio 5.4. Macinare ulteriormente il sopravaglio eventualmente presente, finché tutto il campione passi attraverso il setaccio 5.4.

6.2. *Pesata del campione seccato e macinato*

A seconda del contenuto presunto in CaO nel campione in esame, pesare le seguenti masse con precisione di 0,001 g, direttamente nella bottiglia di attacco A (vedere fig. 1).

- CaO inferiore al 28% p/p: 0,5 g
- CaO compreso fra 28 e 45% p/p: 0,2 g
- CaO maggiore di 45% p/p: 0,1 g

6.3. *Determinazione*

Inserire nella bottiglia A dove è stato pesato il materiale pesato, una provetta di plastica contenente 10 ml di acido cloridrico 4.1. e adattare la bottiglia al calcimetro mediante l'apposito tappo di chiusura.

Azzerare l'apparecchio uguagliando la pressione interna e quella esterna attraverso il rubinetto C. Chiudere il rubinetto C e far sviluppare l'anidride carbonica inclinando la bottiglia A in modo che l'acido, fuoriuscendo dalla provetta, venga a contatto con il campione.

La CO₂ sviluppata farà abbassare il livello dell'acqua nel tubo graduato B. Provocare una leggera depressione abbassando il tubo di livello D. Continuare ad agitare la bottiglia A fino a sviluppo completo della CO₂.

Uguagliare la pressione interna a quella esterna portando l'acqua contenuta in D al medesimo livello di quella contenuta in B. Attendere qualche minuto e, se i livelli non sono variati, eseguire la lettura volumetrica.

6.4. *Standardizzazione del volume di gas svolto*

Tenendo conto della temperatura e della pressione barometrica alle quali è stata eseguita l'analisi, riportare il volume di gas svolto alla temperatura di 0°C ed alla pressione di 760 mm Hg mediante la seguente formula:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot (P_t - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

dove:

V₀ = volume di gas svolto corretto a 0°C e 760 mm Hg espresso in ml;

V_t = volume del gas svolto alla temperatura e pressione di analisi espresso in ml;

P_t = pressione barometrica al momento dell'analisi espressa in mm Hg;

t = temperatura ambientale al momento dell'analisi espressa in °C;

f = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t, espressa in mm Hg. Tale tensione è ricavabile dalla tabella n° 1 o dalla espressione empirica:

$$f = \exp \left(8,341 - \frac{3869,251}{t + 230} \right)$$

7. **Espressione dei risultati**

Calcolare il contenuto di calcare totale espresso come CaO sul prodotto tal quale con la seguente formula:

$$CaO \% p \text{ sul t.q.} = \frac{V_0 \cdot 0,0044655 \cdot 100}{P} \cdot 0,56 \cdot \left(\frac{100 - U}{100} \right)$$

dove:

V_0 = volume di gas svolto riportato a condizioni normali ($t = 0^\circ\text{C}$ e $p = 760 \text{ mm Hg}$)

0,0044655 = equivalente gas volumetrico

0,56 = fattore di trasformazione CaCO_3/CaO

U = umidità sul campione tal quale determinata al punto 6.1.

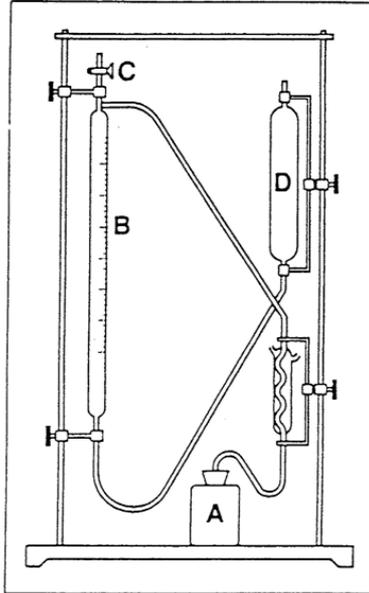


Figura 1. Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Tabella 1. Tensione di vapore dell'acqua a differenti temperature

Temperatura	Tensione di vapore
10°C	9,2 mm Hg
11°C	9,8 mm Hg
12°C	10,5 mm Hg
13°C	11,2 mm Hg
14°C	12,0 mm Hg
15°C	12,8 mm Hg
16°C	13,6 mm Hg
17°C	14,5 mm Hg
18°C	15,5 mm Hg
19°C	16,5 mm Hg
20°C	17,5 mm Hg
21°C	18,6 mm Hg
22°C	19,8 mm Hg
23°C	21,1 mm Hg
24°C	22,4 mm Hg
25°C	23,7 mm Hg
26°C	25,2 mm Hg
27°C	26,7 mm Hg
28°C	28,4 mm Hg
29°C	30,0 mm Hg
30°C	31,8 mm Hg
31°C	33,7 mm Hg
32°C	35,7 mm Hg
33°C	37,7 mm Hg
34°C	39,9 mm Hg
35°C	42,1 mm Hg

Posizione nazionale:

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

Posizione internazionale:

Assente

Metodo VIII.12

Determinazione dello zolfo elementare

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il metodo per la determinazione dello zolfo elementare contenuto nei concimi.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai concimi nazionali per i quali è prevista la dichiarazione dello zolfo elementare.

3. Principio

Il campione viene estratto con cloroformio meno tossico di altri solventi (CS₂, benzene, CCl₄). Il contenuto di zolfo viene determinato direttamente per HPLC.

4. Reattivi

- 4.1. Fase mobile metanolo-cloroformio (grado HPLC) 50:50 a 1mL/min.
- 4.2. Cloroformio per l'estrazione (grado analitico).
- 4.3. Soluzione standard di zolfo ottenuta sciogliendo 1 g di zolfo (grado analitico) in un litro di cloroformio sotto agitazione per una notte. La soluzione contiene 1 mg/ml di S.
- 4.4. Soluzioni di lavoro ottenute diluendo la soluzione standard con cloroformio.

5. Apparecchiatura

- 5.1. HPLC con rilevatore a 254 nm.
- 5.2. Colonna a fase inversa (PRP-1 15 cm x 4,1 mm I.D.) contenente particelle di 10 µm di un copolimero stirene-divinilbenzene

6. Procedimento

- 6.1. Pesare con la precisione di 1 mg una quantità di concime pari a 1,000 g e porlo in beuta con 10 ml di cloroformio mantenendolo in agitazione tutta la notte. L'estratto viene filtrato con filtro da 2 µm. Si inietta in colonna una aliquota da 10 µl contenente circa 1 µg/ml di zolfo in cloroformio. La risposta è lineare nell'intervallo che va dal limite di rilevazione (<10 ng) fino a 10 µg.
- 6.2. Il tempo di ritenzione per lo zolfo è di 200 sec.
- 6.3. Dopo ogni uso la colonna è flussata con acetonitrile e poi con metanolo e conservata in metanolo.

7. Preparazione della curva di taratura

- 7.1. Preparare la curva di taratura utilizzando il bianco analitico e le soluzioni standard di

lavoro e rilevare le concentrazioni delle soluzioni eseguendo le letture del picco a 254 nm.

7.2. Eseguire le letture sugli estratti del campione di concime.

7.3. Preparare le prove in bianco seguendo le stesse modalità operative descritte, senza il campione di concime.

8. Espressione dei risultati

Il contenuto di zolfo elementare nel concime espresso in % è dato da:

$$S (\%) = \frac{(A-B) \times D \times V}{m} \times 100$$

$$SO_3 (\%) = S (\%) \times 2,5$$

dove:

A = concentrazione di zolfo nell'estratto del campione espresso in $\mu\text{g l}^{-1}$.

B = concentrazione di zolfo della prova in bianco espressa in $\mu\text{g l}^{-1}$.

V = volume finale dell'estratto del campione espresso in ml.

D = fattore di diluizione.

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 VIII.13

Determinazione dello zolfo totale per spettroscopia di emissione al plasma (ICP-AES)

1. Oggetto

Il presente documento stabilisce un metodo per la determinazione dello zolfo totale contenuto nei concimi sotto forme diverse.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai concimi nazionali per i quali si prevede la dichiarazione dello zolfo totale quando questo è presente sotto forme diverse (elementare, tiosolfito, solfito, solfato).

3. Principio

Il campione viene mineralizzato in forno a microonde, utilizzando una miscela acida (HCl- HF- HNO₃). Il contenuto di zolfo viene determinato per spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES). Con questa tecnica vengono misurate tutte le forme di zolfo presenti nel campione.

4. Reattivi

4.1. Acido cloridrico (HCl) [37 % ($\rho = 1,186$)].

4.2. Acido fluoridrico (HF) [40 % ($\rho = 1,130$)].

4.3. Acido nitrico (HNO₃) [65 % ($\rho = 1,400$)].

4.4. *Soluzione satura di acido borico.*

Trasferire in un bicchiere da 250 ml 10 g di acido borico (H₃BO₃), aggiungere 100 ml di acqua bidistillata. Riscaldare per favorire la solubilizzazione del reagente. Dopo il raffreddamento, utilizzare la fase limpida.

4.5. *Soluzione standard (1000 mg l⁻¹) di zolfo S.*

Sciogliere in matraccio tarato da 1000 ml 5,436 g di potassio solfato (K₂SO₄). Portare a volume con H₂O.

4.6. *Soluzione standard diluita di zolfo (S).*

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio tarato da 500 ml 50 ml della soluzione standard (1000 mg l⁻¹) di zolfo. Portare a volume con H₂O.

In questa soluzione la concentrazione di zolfo è 100 mg l⁻¹ (4.5).

4.7. *Soluzione standard di lavoro.*

La linearità di risposta dell'ICP-AES dell'intensità di emissione rispetto alla concentrazione dell'analita è ampia. La concentrazione delle soluzioni standard di lavoro deve essere decisa in funzione del contenuto di zolfo presente nel campione. E' consigliabile utilizzare un valore di concentrazione leggermente superiore a quello accertato nel campione. Le soluzioni standard di lavoro si ottengono prelevando un'aliquota della soluzione standard diluita e portando a volume con il bianco analitico.

5. Apparecchiatura

5.1. ICP- AES.

- 5.2. Tubi di digestione in PTFE.
- 5.3. Sistema di chiusura per tubi di digestione in PTFE.
- 5.4. Forno a microonde (potenza 600 W) con controllo di pressione.

6. Procedimento

6.1 Preparazione del campione d'analisi

Pesare con la precisione di 1 mg una quantità di concime pari a 1,000 g e trasferirlo in un tubo di digestione. Aggiungere 2 ml di acido fluoridrico (HF) (4.2), 6 ml di acido cloridrico (HCl) (4.1) e 2 ml di acido nitrico (HNO₃) (4.3) e lasciare a contatto per un'ora. Chiudere i tubi, collocarli nel forno a microonde e impostare il seguente ciclo di lavoro:

Fase	1°	2°	3°
Potenza (%)	50	70	90
Pressione (psi)	40	70	150
Tempo (minuti)	5	5	10

Potenza massima 600 Watt.

Alla fine del ciclo, raffreddare i tubi con acqua fredda corrente, aprirli, aggiungere 12 ml della soluzione satura di acido borico (H₃BO₃) (4.4) e richiuderli. Risistemare i tubi chiusi in forno a microonde ed impostare il seguente ciclo:

Fase	1°	2°
Potenza (%)	60	80
Pressione (psi)	40	80
Tempo (minuti)	5	5

Potenza massima 600 Watt.

Alla fine del ciclo, raffreddare i tubi con acqua fredda corrente, aprirli, travasare il contenuto in matracci tarati da 50 ml e portare a volume con H₂O. Filtrare per filtro di carta Whatman ® n° 42. La soluzione deve essere limpida.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di concime.

7. Preparazione della curva di taratura

- 7.1. Preparare la curva di taratura utilizzando il bianco analitico e le soluzioni standard di lavoro. Operare sotto il flusso di azoto per allontanare l'aria nella camera ottica. Eseguire le letture alla lunghezza d'onda di 180,676 nm.
- 7.2. Effettuare la taratura con appropriate soluzioni standard, rilevare le concentrazioni delle soluzioni eseguendo le letture all'IPC-AES.

8. Espressione dei risultati

Il contenuto in % di S del concime è dato da:

$$S (\%) = \frac{(A-B) \times D \times V}{m} \times 100$$

$$SO_3 (\%) = S (\%) \times 2,5$$

dove:

A = concentrazione di zolfo nella soluzione del campione espressa in mg l^{-1} .

B = concentrazione di zolfo nella soluzione della prova in bianco espressa in mg l^{-1} .

V = volume finale della soluzione proveniente dalla mineralizzazione del campione espresso in ml.

D = fattore di diluizione.

m = massa del campione di fertilizzante espresso in mg.

Note

I cicli di mineralizzazione a microonde si riferiscono al carosello contenente 6 tubi di digestione, in quanto l'effetto delle microonde varia in funzione del numero dei tubi presenti.

Posizione nazionale:

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

Posizione internazionale:

Assente

