



## **GRUPO INTERINSTITUCIONAL PARA UNIFORMAR MÉTODOS ANALÍTICOS (GIUMA)**

### **DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO EN FERTILIZANTES POR ABSORCIÓN ATÓMICA**

#### **Adaptación de la Norma COVENIN 1816-81**

##### **Alcance del método**

Se describe el método para determinar calcio y magnesio en fertilizantes inorgánicos y mezclas de fertilizantes.

##### **Principio del método**

El método consiste en la extracción del calcio y el magnesio presentes en el fertilizante mediante la digestión de la muestra con HCl concentrado. Los elementos se determinan posteriormente por espectrofotometría de absorción atómica.

El *método espectrofotométrico* de absorción atómica se basa en lo siguiente: la solución de la muestra se nebuliza en finas gotas y se lleva a una llama, en la que se descompone en sus átomos. A través de la llama se hace pasar una radiación del elemento que interesa analizar, proveniente de una lámpara de cátodo hueco (u otra fuente). Los átomos presentes en la muestra absorben la radiación que emite el mismo elemento en la lámpara y atenúan la energía de ese haz de radiación. La cantidad de luz absorbida durante su paso a través de la llama, es proporcional a la concentración del elemento existente en la muestra.

##### **Materiales**

Balones volumétricos de 50 mL, 100 mL, 250 mL y 1000 mL  
Erlenmeyer de 125 mL  
Papel de filtro Whatman N° 2 o equivalente  
Beaker de 1 L.

##### **Equipos**

Balanza analítica con apreciación de  $\pm 0,1$  mg  
Plancha de calentamiento eléctrica  
Baño de vapor (opcional)  
Espectrofotómetro de Absorción Atómica  
Lámparas de Ca y Mg

## Reactivos

Ácido Clorhídrico concentrado

Ácido clorhídrico 2 M

Oxido de Lantano III ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ó cloruro de estroncio ( $\text{SrCl}_2$ )

Carbonato de calcio p.a. ( $\text{CaCO}_3$ )

Magnesio metálico

### Solución de HCl 2 M (p/v)

Diluir cuidadosamente bajo campana, 166 mL de HCl concentrado (pureza 37%, densidad 1,19 g/mL) a un volumen final de 1000 mL, con agua destilada. Agitar bien.

### Solución de Lantano ó Estroncio al 5% (p/v)

Pesar 35,16 g de oxido de Lantano III ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ó 54,28 g de  $\text{SrCl}_2$ , y transferir a un beaker de 1 L, disolver en 150 mL de ácido clorhídrico concentrado, el cual debe ser añadido lentamente bajo campana. Completar a un volumen de 600 mL con agua destilada, mezclar bien.

### Solución de Lantano ó Estroncio al 2,5% (p/v)

De la solución anterior diluir en proporción 1:1 con agua destilada (Ej.: 250 mL La ó Sr al 5% (p/v) diluidos con 250 mL de agua destilada). Mezclar bien.

### Solución madre de calcio de 1000 ppm.

Secar una porción ( $> 2$  g) de carbonato de calcio grado analítico a 105 °C por 2 horas. Es necesario calcular previamente el peso de carbonato de calcio a utilizar de acuerdo a su pureza. Esto debe hacerse de la siguiente forma: se divide 1,2490 (que sería el peso en g de carbonato de calcio si fuera 100% puro) entre el porcentaje de pureza del reactivo que se va a emplear y se multiplica por 100. En balanza analítica con precisión 0,1 mg, pesar la cantidad de carbonato de calcio calculada, disolverla en un volumen mínimo de HCl concentrado (aproximadamente 10 mL), y diluir a 500 mL con agua destilada en un balón aforado. Esta solución contiene 1 mg de Ca en cada mL.

### Solución de trabajo de calcio de 50 ppm.

Tomar una alícuota de 5 mL de la solución madre de calcio y diluirla a un volumen de 100 mL con agua destilada. Esta solución contiene 50  $\mu\text{g}$  de Ca en cada mL.

### Soluciones patrones de calcio de 0; 1,0; 2,0; 4,0; 10,0; 15 y 20,0 ppm.

Preparar una serie de soluciones patrones en balones aforados de 50 mL colocando en ellos volúmenes de: 0, 1, 2, 4, 10, 15 y 20 mL de la solución de trabajo de calcio; añadir 5 mL de la solución de lantano ó Sr al 2,5% (también se puede utilizar solución de estroncio al 2 % p/v). Aforar con agua destilada. Las soluciones obtenidas tienen una concentración de 0; 1,0; 2,0; 4,0; 10,0; 15 y 20,0  $\mu\text{g}$  de Ca/mL respectivamente, y quedan al 0,25% en La ó Sr.

### Solución madre de magnesio de 500 ppm

En balanza analítica de precisión 0,1 mg, pesar 0,5000 g de magnesio metálico (si es necesario, corregir este peso de acuerdo a la pureza del producto), añadirlo a 50 mL de agua

destilada, y disolver en una cantidad mínima de HCl concentrado (aproximadamente 10 mL). Diluir a 1000 mL con agua destilada. Esta solución contiene 0,5 mg de Mg en cada mL.

#### **Solución de trabajo de magnesio de 10 ppm**

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

#### **Soluciones patrones de magnesio de 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,5 y 2,0 ppm**

Preparar una serie de soluciones patrón en balones aforados de 100 mL colocando en ellos volúmenes de: 0, 1, 3, 5, 10, 15 y 20 mL de la solución de trabajo de magnesio de 10 ppm; añadir 5 mL de la solución de La ó Sr al 2,5%. Aforar con agua destilada. Las soluciones obtenidas tienen una concentración de 0; 0,1; 0,3; 0,5 1,0; 1,5 y 2,0 µg de Mg /mL.

### **Procedimiento de la muestra**

#### *Preparación del extracto*

1. Triturar una porción de la muestra en un mortero.
2. En un Erlenmeyer de 125 mL, pesar  $0,5000 \pm 0,0030$  gramos de muestra, en balanza analítica, con apreciación de 0,1 mg.
3. Añadir 10 mL de HCl concentrado y calentar hasta ebullición. Hervir en plancha eléctrica bajo campana extractora de gases hasta que la solución se evapore casi hasta sequedad. (Tomar en cuenta todas las medidas de seguridad en el uso de ácidos concentrados).
4. Disolver el residuo en 20 mL de ácido clorhídrico 2 M, calentando suavemente si es necesario.
5. Trasvasar cuantitativamente el extracto a un balón aforado de 250 mL. Aforar con agua destilada, mezclar bien.
6. Filtrar a través de papel de filtro, una cantidad suficiente para la determinación posterior.
7. Del extracto anterior realizar las diluciones siguientes, dependiendo de la concentración de los elementos en las muestras:

MUESTRA	Volumen del extracto (mL)		Vol. solución Óxido de Lantano o SrCl <sub>2</sub> 2,5 % (mL)		Capacidad del balón aforado (mL)		Volumen Dilución final (mL)	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
<b>CaCO<sub>3</sub>, Roca Fosfática, Yeso</b>	1	-	5	-	50	-	50	-
<b>Sulpomag **Estandar de Mg</b>	-	1	-	10	-	250	-	250
<b>N P K/Mg</b>	-	1	-	5	-	100	-	100

\*\* magnesio metálico en virutas

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

### ***Determinación***

1. Ajustar las condiciones de operación señaladas en el manual de operación del espectrofotómetro de absorción atómica. Es una generalidad para todos los equipos indistintamente de la marca y modelo, lo siguiente:

Tabla 1. Condiciones de operación.

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

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

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

3. Tomar nota de los % de absorbancia de cada patrón y calcular el intercepto, la pendiente y el coeficiente de correlación tanto en el calcio como en el magnesio. En los casos que el equipo no los reporte, calcularlos en EXCEL.

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

$$\% \text{ Elemento} = \frac{[(C_m - C_b) \times F]}{G} \times 10^{-4}$$

Donde:

C<sub>m</sub> = Lectura de muestra (Ca ó Mg µg/mL)

C<sub>b</sub> = Lectura del blanco (µg/mL)

F = factor de dilución

G = Peso de la muestra expresada en gramos

## Observaciones al Procedimiento

Las modificaciones introducidas en este método, fueron producto:

- Del análisis previo de la metodología adaptada por el GIUMA,
- De los manuales de operación del PERKIN ELMER 800. CERTIFICADO N. FM22178. COPY RIGHT 2000. BS EN ISO 9001: “*ANALYTICAL METHODS FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*”, que establece que la dilución final del lantano puede oscilar entre 0,1 y 1,0% para el Ca y 0,1% para el Mg, y que la digestión para ambos elementos se realiza en HCl concentrado. Las condiciones del equipo fueron tomadas de este manual.

## Bibliografía

- Carrillo de Cori, C.E.; Ruíz Dáger, M.; Arrieche, I.E.; Aular, L.M.; Mora, R; Castillo, L; Noguera, R; Silva, C.; Tovar, M.R.; Martínez, A.; Reverón, A.M; Ortega, B.; Belloso, M.; León Rodríguez, M.; Fernández, S.** 2012. Evaluación de un método para determinar calcio en fertilizantes. Estudio interlaboratorio. Memoria XIX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, 16 - 20 de abril 2012. Mar del Plata. Argentina.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).** 1981. Norma venezolana. Método de determinación de Zinc, Cobre, Hierro, Manganeso, Calcio y Magnesio por absorción atómica. COVENIN 1816-81. 7 p.