



## GRUPO INTERINSTITUCIONAL PARA UNIFORMAR MÉTODOS ANALÍTICOS

### DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL EN FERTILIZANTES

#### Alcance y aplicación

Se describe el método para determinar nitrógeno total en fertilizantes sólidos y líquidos. El procedimiento descrito es un método Kjeldahl macro, aplicable tanto a equipos semimicro como al tipo Tecator, debiéndose hacer las modificaciones correspondientes al peso de la muestra, volumen de agua y reactivos, capacidad de los materiales, y dependiendo del equipo, establecer las condiciones adecuadas (tiempo, temperatura, entre otros).

#### Concepto

*Definición General:* Nitrógeno total, es aquel proveniente de todas las formas de N, tanto orgánicas como inorgánicas, presentes en un fertilizante.

#### Fundamento

El método se basa en la conversión de todas las formas de nitrógeno, tanto orgánicas como inorgánicas, en nitrógeno amoniacal, mediante una combustión húmeda con ácido sulfúrico concentrado, en presencia de sales que elevan el punto de ebullición del ácido, y de sustancias reductoras, cuando la muestra contiene nitrógeno nítrico. El nitrógeno amoniacal producido, junto con el presente en la muestra, se destila como amoníaco en un medio fuertemente alcalino y se recibe en una solución de ácido bórico, determinándose luego por titulación con una solución valorada de un ácido mineral fuerte, en presencia de un indicador mixto.

#### Materiales y equipos

Balanza analítica (apreciación  $\pm 0,1$  mg)

Balanza (apreciación  $\pm 0,1$  g)

Equipo de digestión y destilación kjeldahl (macro o tipo Tecator)

Balón de kjeldahl de 300 a 800 mL (dependiendo del tamaño del equipo)

Erlenmeyer o beaker de 600 mL (o menor volumen dependiendo del equipo)

Cilindros graduados de 50 y 100 mL

Beakers de 100 y 600 mL

Bureta de 50 mL

Balones aforados de 100 y 1000 mL

## Reactivos

**Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado**, densidad: 1,84 kg/L; pureza: 96-98%

**Ácido salicílico (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)**

**Tiosulfato de sodio pentahidratado (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O)**

**Sulfato de potasio o sulfato de sodio anhidro (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

**Solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 50%** p/v: pesar 500 g de NaOH y transferirlos a un beaker de 1000 mL donde se han colocado aproximadamente 400 mL de agua destilada, disolver el hidróxido, dejar enfriar y completar el volumen a 1 litro. Agitar para homogeneizar la solución.

**Solución de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) al 2%** p/v: Pesar 20 g de ácido bórico, transferirlos a un beaker de 1000 mL, añadir 400 mL de agua destilada y agitar hasta disolución del reactivo. Completar con agua destilada hasta 1000 mL. Agitar para homogeneizar la solución.

**Solución indicadora:** Puede utilizarse indistintamente una de las dos mezclas de indicadores siguientes:

**Verde de Bromocresol + Rojo de metilo:** Pesar 0,5 g de verde de bromocresol (C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S) y 0,1 g de rojo de metilo (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) y transferirlos a un balón aforado de 100 mL, disolver y enrasar con alcohol etílico al 95%. Agitar, filtrar la solución y ajustar el pH a 4,5, añadiendo HCl o NaOH diluidos. Almacenar en botella oscura.

**Rojo de metilo + azul de metileno:** Pesar 0,125 g de rojo de metilo (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) y 0,0825 g de azul de metileno (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S · 3H<sub>2</sub>O), transferirlos a un balón aforado de 100 mL, disolver y enrasar con alcohol etílico al 95%. Agitar hasta completa disolución. Almacenar en botella oscura.

**Solución valorada de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.**

**HCl 0,5 N:** Medir 41,6 mL de HCl concentrado (pureza: 37%, densidad: 1,184 kg/L) y transferirlos a un recipiente donde se ha colocado un volumen aproximado de 400 mL de agua destilada, enrasar hasta 1 litro. Valorar con carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) anhidro, previamente secado en estufa a 105°C durante 1 hora, utilizando 3 gotas del indicador rojo de metilo al 0,1% en alcohol etílico.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N:** Medir 13,87 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (pureza: 96%, densidad: 1,84 kg/L) y transferirlos cuidadosamente a un recipiente donde se ha colocado un volumen aproximado de 400 mL de agua destilada, completar a un litro y homogeneizar la solución. Valorar con carbonato de sodio anhidro, como se indicó en el caso del HCl 0,5 N.

**Nota:** En caso de fertilizantes con contenidos bajos de nitrógeno total, utilizar soluciones de ácidos 0,1 N o menores.

## Procedimiento

1. Pesar una cantidad próxima a 1 g, con una precisión de 0,1 mg y transferirla cuantitativamente a un balón de kjeldalh.
2. A continuación se presentan dos opciones para la digestión, dependiendo de la presencia o no de **n i t r a t o s**. La prueba de detección de nitratos se realiza según se describe en las “observaciones al procedimiento”.
  - a. *Para muestras que no contienen nitratos:* Agregar 30 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitar para homogeneizar la mezcla de la muestra con el ácido.

- b. *Si la muestra contiene nitratos*, o si se desconoce su presencia, agregar en el ácido sulfúrico, 1 g de ácido salicílico y verter esta mezcla en el balón que contiene la muestra, agitar para homogeneizar y dejar en reposo por lo menos 30 minutos, agitando ocasionalmente. Añadir 5 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y calentar la solución (esto en el caso a., ya que en el caso b., la solución aún permanecerá caliente) por 5 minutos y dejar enfriar.
3. Añadir 10 g de sulfato de potasio o sulfato de sodio anhidro, calentar a temperatura moderada, hasta que cese la formación de espuma y continuar la digestión incrementando la temperatura en forma gradual hasta que la solución esté clara.
  4. Dejar enfriar a temperatura ambiente.
  5. Colocar el balón en una cubeta con hielo y tratando de evitar una reacción violenta, añadir lentamente y con el balón inclinado dentro de la cubeta, 200 mL de agua destilada.
  6. Agregar un pedacito de parafina y algunas perlas de vidrio o cualquier material que cumpla la función de regular la ebullición.
  7. Preparar el líquido receptor de la siguiente manera: Transferir 100 mL de la solución de ácido bórico a un erlenmeyer o un beaker de 600 mL, añadir tres gotas del indicador mixto y colocarlo en la sección de recolección del equipo de destilación, verificando que el tubo de destilación esté completamente sumergido en el ácido.
  8. Colocar el balón en el equipo de destilación y añadir lentamente 100 mL de NaOH al 50 % e iniciar la destilación. Incrementar la temperatura gradualmente y destilar un volumen aproximado de 200 mL (volumen neto) o un volumen menor dependiendo de la capacidad del balón de kjeldahl.
  9. Retirar la solución receptora y lavar el extremo del tubo de destilación, recogiendo las aguas de lavado en el mismo erlenmeyer o beaker y apagar el aparato.
  10. Titular con HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N hasta punto final color violeta.

Simultáneamente con la muestra, se debe hacer un blanco.

### Cálculos

$$\% \text{ N Total} = \frac{(A-B) \times N \times 1,4007}{M}$$

Donde:

A= mL de ácido consumidos en la titulación de la muestra

B= mL de ácido consumidos en la titulación del blanco

N= normalidad del ácido

M= peso de la muestra en gramos

## Observaciones al Procedimiento

- Los resultados obtenidos al hacer modificaciones para adaptar este método a la modalidad de microanálisis, no han reportado hasta el presente, resultados satisfactorios.
- Las muestras sólidas heterogéneas deben ser trituradas y homogeneizadas antes de pesarlas.
- Investigaciones realizadas (Carrillo de Cori et al., 1998) utilizando muestras de diferente naturaleza y conteniendo distintos niveles y tipos de nitrógeno, demostraron que este método es factible de ser aplicado en los diferentes laboratorios del país, con la ventaja de no utilizar sustancias de alto riesgo como son el selenio, el mercurio y el cromo y además se obtiene una recuperación del nitrógeno en el EDTA entre 100,25 y 101,03%.
- La utilización del tiosulfato de sodio, en caso de muestras con nitratos, debe hacerse bajo campana extractora de gases, ya que la incomodidad que éstos provocan al operador cuando no se hace bajo campana, impide un manejo adecuado, puede causar efectos tóxicos y conducir a resultados erróneos.  
El tiempo de digestión varía dependiendo del contenido de materia orgánica de la muestra. Por ejemplo, si ésta contiene sólo nitrógeno mineral, la digestión dura alrededor de 40 minutos; en muestras de alto contenido de materia orgánica, el proceso tarda alrededor de 90 minutos.
- Las mezclas de indicadores, unidas al uso del ácido bórico como solución receptora, producen un punto final más nítido en la titulación (Bremner y Mulvaney, 1992).
- Se recomienda el uso de perlas de vidrio o piedra pómez para regularizar la ebullición cuando se realiza este análisis. El empleo de la parafina para evitar la formación de espuma durante la destilación, es opcional para las muestras que así lo requieran.

## Detección de nitratos

### *Reactivos*

Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (solución saturada)

NaNO<sub>3</sub> (solución al 1%)

### *Procedimiento:*

Mezclar 5 g de muestra con 25 mL de agua caliente y filtrar. En un tubo de ensayo, a un volumen de esta solución, añadir dos volúmenes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libre de HNO<sub>3</sub> y óxidos de N y dejar enfriar. Añadir unas gotas de solución de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, de modo que no se mezclen los líquidos.

***Si hay nitratos, aparecerá un anillo púrpura (que pasa a marrón) en la zona de unión de ambos líquidos. Si hay poco nitrato, pasa a color rojizo.***

A otra porción de filtrado, en un tubo de ensayo, añadir 1 mL de la solución de nitrato sódico y repetir el ensayo para comprobar si se agregó suficiente ácido sulfúrico en la primera prueba.

(AOAC, 1997. Método 920.01).

## Bibliografía

- Bremner, J. M. y C. S. Mulvaney. 1982.** Nitrogen. Total. *In:* Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Agronomy 9. ASA. SSSA, Madison, Wis. USA. pp:595-624.
- Carrillo de Cori, C. ; Arvelo de V., C, Ruiz M., Zaragoza M., Castillo L., Escalona J., Arteaga, E., Cañizales C., Arrieche B., Gamboa O., Durán L, Pérez A., Arrieche I., Saume L.** Definición de los métodos para analizar nitrógeno total en fertilizantes. VENESUELOS, 6 (1 y 2): 33-38. 1998
- Official Methods of Analysis (1997) 16<sup>th</sup> Ed., 3<sup>rd</sup> Revision 1997.** AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, method 920.01. p.12.