



SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-Y-056-1980

**FERTILIZANTES. DETERMINACION DE CALCIO. METODO
DEL PERMANGANATO**

*FERTILIZERS- DETERMINATION OF CALCIUM- PERMANGANATE
METHOD*

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de esta norma participaron los siguientes organismos:

UNION DE PRODUCTORES DE ALGODON.

LABORATORIO BANCO DE CREDITO RURAL.

SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS.

DIRECCION GENERAL DE EXTENSION AGRICOLA.

DEPARTAMENTO DE SUELOS Y LABORATORIO.

ALMACENES NACIONALES DE DEPOSITO, S.A.

SERVICIOS AGRICOLAS BANRURAL.

FERTILIZANTES MEXICANOS, S.A.

FERTILIZANTES. DETERMINACION DE CALCIO. METODO DEL
PERMANGANATO

FERTILIZERS- DETERMINATION OF CALCIUM- PERMANGANATE
METHOD

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta norma establece un método volumétrico para la determinación de calcio en fertilizantes y es aplicable en un ámbito de concentración de 0.5 a 20 % de calcio.

2 REFERENCIAS

Para la aplicación correcta de esta norma es indispensable la consulta de las siguientes Normas Mexicanas vigentes:

NMX-Y-035 FERTILIZANTES. Método de muestreo de líquidos, polvos y gránulos.

3 PRINCIPIO

El método se basa en la disolución y precipitación del calcio existente en la muestra como oxalato de calcio, el cual se filtra y se disuelve con ácido sulfúrico, produciéndose ácido oxálico que se cuantifica volumétricamente con disolución valorada de permanganato de potasio.

4 REACCIONES

Las reacciones que se efectúan a lo largo del procedimiento son:

a) En el ataque ácido del fertilizante:



b) En la precipitación como oxalato:



c) En la disolución del precipitado:



d) En la titulación:



5 REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra cosa, cuando se hable de agua debe entenderse agua destilada o desmineralizada.

- 5.1 Acido nítrico (HNO_3), 69 -71 %
- 5.2 Acido clorhídrico (HCl), 36.5 - 38%
- 5.3 Disolución de ácido clorhídrico (HCl), 1 +4
- 5.4 Disolución de hidróxido de amonio (NH_4OH), 1 + 4
- 5.5 Disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 1 + 1
- 5.6 Disolución saturada de oxalato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$)
- 5.7 Disolución de nitrato de plata (AgNO_3), aproximadamente 0.1 N
- 5.8 Suspensión de asbesto
- 5.9 Disolución valorada de permanganato de potasio, 0.1 N
 - 5.9.1 Pesar de 3.25 a 3.35 g de permanganato de potasio (KMnO_4), disolver en un vaso de 2000 cm^3 conteniendo 1000 cm^3 de agua. Hervir durante 20 minutos, tapan el vaso, dejar enfriar y filtrar con lana de vidrio, recibiendo el filtrado en un matraz aforado de 1000 cm^3 y llevar a la marca con agua fría recientemente hervida. Guardar en frasco ámbar y valorar después de 24 horas de su preparación.
 - 5.9.2 La valoración de esta disolución se hace con 0.2 ó 0.3 g de oxalato de sodio, previamente secado en estufa a 378 K ($105\text{ }^\circ\text{C}$) durante 2 horas, el cual se disuelve con 70 cm^3 de agua y se le agregan 20 cm^3 de disolución de ácido sulfúrico (5.5), calentar hasta 358 K ($85\text{ }^\circ\text{C}$) y titular hasta que la disolución vire a un color rosa que persista durante 30 segundos (ver 10.2).
- 5.10 Disolución indicadora de azul de bromofenol al 0.1 %.

6 APARATOS

Aparatos usuales de laboratorio y:

- 6.1 Balanza analítica precisa al 0.0001 g
- 6.2 Bureta de color ámbar de 50 cm³ de capacidad con divisiones de 0.1 cm³.
- 6.3 Baño de agua capaz de mantener 353 ± 2 K (80 ± 2°C)
- 6.4 Crisol Gooch
- 6.5 Placa de calentamiento con regulador de temperatura.
- 6.6 Papel filtro Whatman No. 2 ó equivalente.

7 MUESTREO Y MUESTRAS

Extraer las porciones de análisis de la muestra de análisis obtenida de acuerdo a la norma de muestreo NMX-Y-035 vigente.

8 PROCEDIMIENTO

8.1 Porción de análisis

Pesar al 0.0001 g aproximadamente 2.5 g de la muestra de análisis.

8.2 Prueba testigo

Correr al mismo tiempo y usando el mismo procedimiento, una prueba testigo con la misma cantidad de todos los reactivos usados para la determinación sin incluir la porción de análisis. Anotar el volumen de disolución de permanganato de potasio (5.9) gastado (V_o).

8.3 Determinación

8.3.1 Preparación de la porción de análisis

8.3.1.1 Transferir la porción de análisis a un vaso de precipitados de 250 cm³, agregar 30 cm³ de ácido nítrico (5.1) y 10 cm³ de ácido clorhídrico (5.2) y hervir durante 30 minutos sobre placa de calentamiento (6.5).

8.3.1 Filtrar a través de papel filtro (6.6), lavar cuatro veces con agua caliente, recibiendo el filtrado y los lavados en un matraz aforado de 250 cm³, (V₂), si el contenido de calcio es mayor de 5%; o en un vaso de precipitados de 600 cm³ si se tiene una concentración igual o menor de 5%. Dejar enfriar y llevar a la marca del matraz aforado.

8.3.2 Precipitación del oxalato de calcio

8.3.2.1 Si el contenido de calcio es mayor de 5%, tomar una alícuota de 50 cm³ (V₃) y transferirla a un vaso de precipitados de 600 cm³.

8.3.2.2 Para los dos ámbitos de concentración, agregar agua al vaso de precipitados de 600 cm³ hasta tener un volumen de aproximadamente 200 cm³. Adicionar dos gotas de disolución indicadora de azul de bromofenol (5.10) y suficiente disolución de hidróxido de amonio (5.4) hasta que el indicador cambie de amarillo a verde (ver 10.1).

NOTA: En caso de que se agregue más hidróxido de amonio (5.4) del requerido, agregar disolución de ácido clorhídrico (5.3) hasta obtener el color verde.

8.3.2.3 Llevar a ebullición sobre placa de calentamiento (6.4) y agregar lentamente, con agitación constante, 35 cm³ de disolución de oxalato de amonio (5.6), previamente calentada. Si el color cambia nuevamente, agregar más disolución de hidróxido de amonio (5.4) o ácido clorhídrico (5.3), según sea el caso.

8.3.2.4 Digerir en baño de agua (6.3) durante 1 hora a 353 ± 2 K (80 ± 2°C) o bien dejar reposar una noche a temperatura ambiente. Si se opta por lo primero, transcurrido el tiempo descrito, dejar enfriar.

8.3.3 Filtración del precipitado

8.3.3.1 Usando vacío, filtrar en crisol Gooch (6.4) previamente preparado con suspensión de asbesto (5.8). Lavar con agua hasta que las aguas de lavado no enturbien una gota de disolución de nitrato de plata (5.7).

8.3.3.2 Transferir el precipitado con el asbesto al mismo vaso de precipitados de 600 cm³ donde se efectuó la precipitación. Agregar 150 cm³ de agua.

8.3.4 Disolución y titulación del precipitado

8.3.4.1 Agregar al vaso de precipitados, 10 cm³ de disolución de ácido sulfúrico (5.5) y calentar a 358 K (85°C) usando placa de calentamiento (6.5).

8.3.4.2 Titular lo más rápidamente posible, usando disolución valorada de permanganato de potasio (5.9), contenida en una bureta ámbar (6.2), hasta que la disolución bajo titulación tenga una coloración ligeramente rosa y sea estable por 30 segundos (Ver 10.2). Anotar el volumen gastado (V₁).

9 EXPRESION DE RESULTADOS

9.1 Método de cálculo y fórmulas

El contenido de calcio se expresa en porcentaje en masa y se obtiene con las siguientes ecuaciones:

a) Para concentración menor o igual a 5%

$$\% \text{ Ca} = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 0.02004 \times 100}{m}$$

b) Para concentraciones mayores de 5%

$$\% \text{ Ca} = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 0.02004 \times V_2 \times 100}{m \times V_3}$$

En donde:

V_0 = es el volumen de disolución de permanganato de potasio (5.9) gastado en la titulación de la prueba testigo (8.2), en centímetros cúbicos.

V_1 = es el volumen de disolución de permanganato de potasio (5.9) gastado en la titulación de la determinación, en centímetros cúbicos.

V_2 = es el volumen de dilución de la porción de análisis cuando el contenido de calcio es mayor de 5%, en centímetros cúbicos.

V_3 = es el volumen de alícuota de la disolución de la porción de análisis tomada cuando el contenido de calcio es mayor de 5 %, en centímetros cúbicos.

m = es la masa de la porción de análisis, en gramos.

N = es la normalidad de la disolución de permanganato de potasio (5.9).

0.02004 = es el miliequivalente del calcio.

9.2 Repetibilidad

La diferencia entre los valores de dos determinaciones efectuadas por un mismo analista, no debe ser mayor de 1% del valor promedio de ambas determinaciones.

9.3 Reproducibilidad

La diferencia entre el valor obtenido por un analista y el promedio de los resultados obtenidos por otros analistas en diferentes laboratorios, para una misma muestra, no debe ser mayor de 3 % de dicho promedio.

10 NOTAS AL PROCEDIMIENTO

10.1 La precipitación del oxalato de calcio debe hacerse en un ámbito de pH de 3.0 a 4.4. Si es menor de 3.0, la precipitación es incompleta; si es mayor de 4.4 el precipitado puede quedar contaminado. El vire es más bien al tono verde en vez de azul.

10.2 Si durante la titulación, la disolución en el vaso toma un color café en lugar de rosa, es indicio de que se requiere elevar la temperatura, la cual no debe bajar de 333 K (60°C), o bien que hay deficiencia de ácido sulfúrico.

11 INFORME DE RESULTADOS

El informe correspondiente a los resultados obtenidos para una muestra de laboratorio debe incluir las siguientes indicaciones:

- a) Datos relacionados con la muestra como:
 - Identificación y/o descripción,
 - Datos sobre toma de la misma,
 - Fecha de recepción,
 - Fecha de terminación del análisis;
- b) Indicar cualquier modificación hecha al presente método, así como la causa de la misma.
- c) Resultados y método de expresión usados.

12 BIBLIOGRAFIA

- a) Methods used and adopted by the Association of Florida Phosphate Chemists. (1960). Método No. 6-C. Pag. 34.
- b) Horwitz, W. Editor. Official Methods of Analysis. 12a. Ed. A Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (1975). Método 2.108. Pag. 24.
- c) Orozco, D.F. Análisis Químico Cuantitativo. 5a. Ed. Editorial Porrúa, S.A. (1967). Pag. 309, 311, 323 y 324.

- d) Snell, F.D. & Ettore, L.S. Editores. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Interscience Publisher. New York. (1975). Vol. 8 Pags. 102, 103, 106 y 107.

México, D.F., Febrero 25, 1980

EL DIRECTOR GENERAL

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'R. Serra Castaños', written in a cursive style. The signature is contained within a rectangular box.

DR. ROMAN SERRA CASTAÑOS.

Fecha de aprobación y publicación: Marzo 5, 1980

Esta Norma cancela a la: NMX-Y-056-0970