

MINISTERIO DE AGRICULTURA

ORDEN de 28 de julio de 1972 por la que se establecen los métodos oficiales de análisis de productos fertilizantes y afines.

Ilustrísimos señores:

La Orden de este Ministerio de 10 de junio de 1970 («Boletín Oficial del Estado» de 20 de junio, complementaria del Decreto de 17 de agosto de 1949 («Boletín Oficial del Estado» de 22 de septiembre), sobre ordenación y control de fertilizantes, y productos afines, en sus artículos números 63 y 80, respectivamente, prevé el establecimiento, por la entonces Dirección General de Agricultura, de los métodos oficiales de análisis que deberán utilizarse para estas primeras materias para la agricultura.

Se han llevado a cabo los trabajos conducentes a la revisión de los antiguos métodos oficiales para análisis de abonos aprobados por Orden de este Ministerio de 20 de abril de 1953.

En dichos trabajos han participado los representantes de los diversos sectores interesados en el seno de la Comisión Permanente de Fertilizantes, adscrita a la Dirección General de la Producción Agraria.

La finalidad de los métodos oficiales de análisis de productos fertilizantes y afines ha sido la de unificar y mejorar las normas previas existentes y ampliarlas a una extensa serie de productos para los cuales no existía una normativa de análisis oficiales. Como consecuencia de un largo proceso de estudio y de evaluación experimental de métodos, así como de su viabilidad de aplicación por los Laboratorios oficiales y de Entidades privadas, se ha llegado a la elaboración de esta primera serie de normas que comprenden los métodos físicos y químicos para determinación del agua, nitrógeno, fósforo y potasio, que han sido revisadas y aprobadas por la Comisión de Métodos Oficiales de Análisis de este Ministerio, creada por Orden de 5 de abril de 1972.

En consecuencia y con el informe favorable de la Organización Sindical, tengo a bien disponer:

Artículo primero.—Se aprueban los métodos oficiales de análisis de fertilizantes y productos afines propuestos por la Dirección General de la Producción Agraria, cuyo texto se acompaña como anejo a la presente Orden, y que incluye las normas y métodos para la determinación del nitrógeno, fósforo y potasio.

Serán de aplicación para todos los análisis oficiales de fertilizantes y afines que se destinen a consumo en agricultura en el interior del país tanto de producción nacional como de importación.

Artículo segundo.—Estos métodos oficiales serán de uso obligatorio en los laboratorios de este Ministerio de Agricultura para análisis de fertilizantes y productos afines, a efectos de su garantía, de acuerdo con la Orden ministerial de 10 de junio de 1970 sobre ordenación y control de estas primeras materias.

Artículo tercero.—Será preceptivo el que las determinaciones sobre riqueza, composición y presentación de los productos fertilizantes y afines se lleven a cabo de acuerdo con los métodos oficiales que se aprueban para su inscripción en el Registro Oficial de estos productos en la Dirección General de la Producción Agraria y subsiguiente autorización para su utilización y venta para la agricultura.

Artículo cuarto.—El Servicio de Defensa contra Fraudes y de Ensayos y Análisis Agrícolas ejercerá las funciones de vigilancia que se le tienen encomendadas de acuerdo con su misión específica, aplicando obligatoriamente estos métodos oficiales en los análisis preceptivos que puedan dar lugar a actos sancionables.

Artículo quinto.—Queda derogada la Orden de este Ministerio de 20 de abril de 1953, en cuanto se opone a las presentes normas.

Lo que comunico a VV. II. para su conocimiento y efectos. Dios guarde a VV. II. muchos años.
Madrid, 28 de julio de 1972.

ALLENDE Y GARCIA-BAXTER

Ilmos. Sres. Directores generales de la Producción Agraria y de Industrias y Mercados en Origen de Productos Agrarios.

ANEJO A LA ORDEN MINISTERIAL POR LA QUE SE ESTABLECEN LOS MÉTODOS OFICIALES DE ANÁLISIS DE PRODUCTOS FERTILIZANTES Y AFINES

ABREVIATURAS, SÍMBOLOS, DEFINICIONES Y NOTAS

atm.	atmósfera.
Be.	Baumé.
C.	centígrado.
cm.	centímetro.
d.	densidad.
f. c. r.	fuerza centrífuga relativa.
g.	gramo.
h.	hora.
Ha.	hectárea.
Kg.	Kilogramo.
l.	litro.
M.	molar.
m.	metro
meq.	miliequivalente.
mg.	miligramo.
min.	minuto.
ml.	mililitro.
mm.	milímetro.
m _μ	milimicra.
N.	normal.
p. e.	punto de ebullición.
p. f.	punto de fusión.
pH	logaritmo cambiado de signo de la concentración de iones hidrógeno.
p. p. m.	partes por millón.
p/p.	peso a peso.
P/V.	peso a volumen.
Rf.	relación entre las distancias recorridas por el disolvente y por la sustancia en una separación cromatográfica.
r. p. m.	revoluciones por minuto.
seg.	segundo.
Tm.	tonelada métrica.
U. B.	Unidades Brabender.
V/V.	volumen a volumen.
°	grado.
%	por ciento.
μ	micra.
μg.	microgramo.
μl.	microlitro.
Σ	suma de.
/	dividido por.
x	multiplicado por.
<	menor que.
>	mayor que.
≡	equivalente a.
≈	aproximado a.

En las expresiones (1 + 2), (5 + 4), etc., empleadas en unión del nombre del reactivo, el primer número indica el volumen del reactivo empleado y el segundo el volumen de H₂O. Cuando uno de los reactivos es sólido, la expresión significa partes en peso, el primer número representa el reactivo sólido en gramos y el segundo ml. de H₂O. Las disoluciones en las que no se especifica el disolvente son disoluciones acuosas.

Al preparar disoluciones de porcentaje definido se sobreentiende que se disuelven x gramos de la sustancia en H₂O y se diluye hasta completar 100 ml.

Absorbancia: Logaritmo cambiado de signo de la relación de las transmitancias de la muestra y del material de referencia o patrón.

Se ha conservado la nomenclatura tradicional para las unidades de medida por considerar que la nueva nomenclatura no está suficientemente difundida y su utilización puede perjudicar a la comprensión de los métodos.

1. GRADO DE FINURA

1.1. Principio.

Deshacer los agregados originados por simple compresión mecánica, tamizar y calcular el porcentaje que pasa por el tamiz (grado de finura), con el fin de comprobar si se ajusta a las disposiciones vigentes en la materia.

Aplicable a los fertilizantes y productos afines sólidos, de acuerdo con las especificaciones granulométricas que en cada caso son exigibles.

1.2. Material y aparatos.

1.2.1. Juego de tamices, con las siguientes aberturas de malla: 25 mm., 6,3 mm., 4,0 mm., 2,0 mm., 1,0 mm., 0,5 mm., 0,6 mm. (para escorias), 0,16 mm. (para escorias), 0,125 mm. (para fosfato de roca), 0,063 mm. (para fosfato de roca). Norma UNE-7.050.

1.2.2. Rodillo de caucho duro, taco de madera o utensilio similar.

1.3. Procedimiento.

Tomar unos 50 g. del material contenido en el frasco, por cuarteado, y deshacer los agregados con un rodillo de caucho duro, taco de madera u otro utensilio adecuado para desagregar sin triturar las partículas.

Tamizar el material disgregado, pesando lo que queda en el tamiz y lo que pasa.

1.4. Cálculo.

El grado de finura G será:

$$G = \frac{P}{P + p} \times 100, \text{ siendo}$$

P = peso del fertilizante que pasa por el tamiz.

p = peso del fertilizante que queda sobre el tamiz.

1.5. Referencias.

1. Ministerio de Agricultura. Orden ministerial de 10 de junio de 1970.

2. A. O. A. C. = Official Methods of Analysis, 1.002. Washington, 1970.

2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA EL ANÁLISIS

2.1. Procedimiento.

Salvo que en el método correspondiente de análisis se indique otra cosa, preparar la muestra para análisis de la forma siguiente:

Pesar la totalidad del contenido del frasco, triturar con un mortero de mano y pasar por un tamiz de 0,5 mm. de abertura de mallas. Si los fertilizantes están húmedos, pasar por un tamiz de 1 mm. en lugar del de 0,5 mm.

Las partes gruesas que quedan en el tamiz y que por su dureza no son triturables, se pesarán y se tendrán en cuenta haciendo constar su tanto por ciento referido al peso total de la muestra, para dar un porcentaje definitivo en elementos fertilizantes efectivos.

La trituración se hace lo más rápidamente posible para impedir pérdidas o ganancias de humedad durante la operación. Mezclar bien y guardar la muestra en frascos herméticamente cerrados.

2.2. Referencias.

1. Ministerio de Agricultura. Orden ministerial de 10 de junio sobre ordenación y control de productos fertilizantes y afines. Madrid, 1970.

2. A. O. A. C. = Official Methods of Analysis, 2.007. Washington, 1970.

DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

3. AGUA TOTAL

Método de desecación en estufa

(No aplicable a muestras que producen sustancias volátiles diferentes de H₂O a la temperatura de desecación.)

3.1. Procedimiento.

Calentar 2 g. de la muestra debidamente preparada para análisis durante cinco horas en una estufa a 99-101° C. En el caso de NO₃Na, SO₄(NH₄)₂ y sales de K, calentar a 129-131° C. Expresar el % de pérdida en peso a la temperatura utilizada como contenido de agua.

3.2. Referencias.

1. A. O. A. C. = Official Methods of Analysis, 2.012. Washington, 1970.

4. AGUA LIBRE

Método de desecación con vacío

4.1. Procedimiento.

Poner 2 g. de la muestra debidamente preparada para análisis en pesa-filtro tarado (si se trata de materias extremada-

mente higroscópicas o húmedas, pesar por diferencia en pesa-filtros tapados) Desecar la muestra a 25-30° C. (para obtener resultados exactos la temperatura debe ser lo más constante posible) en desecador de vacío sobre (ClO₄), Mg anhidro, P₂O₅, o BaO, con un vacío comprendido entre 500 y 500 mm. (200-250 mm. de presión absoluta) durante dieciséis-dieciocho horas. Volver a pesar y referir el porcentaje de pérdida en peso como H₂O libre.

4.2. Referencias.

1. A. O. A. C. = Official Methods of Analysis, 2.013. Washington, 1970.

5. DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO

Detección de nitratos

5.1. Principio.

El óxido nítrico producido por la reacción del ácido nítrico con sales ferrosas, en ácido sulfúrico concentrado, se une a un exceso de sal ferrosa originando un complejo de color pardo.

5.2. Material y aparatos.

5.2.1. Tubos de ensayo.

5.3. Reactivos.

5.3.1. SO₂H₂ concentrado exento de N.

5.3.2. SO₄Fe . 7 H₂O (disolución saturada).

5.3.3. NO₃Na (disolución al 1 por 100).

5.4. Procedimiento.

Tratar 5 g. de la muestra con 25 ml. de agua caliente y filtrar.

A un volumen del filtrado añadir dos volúmenes de SO₂H₂ concentrado y dejar enfriar. Añadir unas gotas de la disolución de SO₄Fe de modo que no se mezclen los líquidos.

Si hay nitratos, en la zona de unión de ambos líquidos aparece un anillo púrpura que pasa a marrón. Si hay poco NO₃ da color rojizo.

A otra porción del filtrado añadir 1 ml. de la disolución de nitrato sódico y repetir el ensayo para comprobar si se agregó suficiente ácido sulfúrico la primera vez.

5.5. Observaciones.

Esta determinación previa es indispensable para saber qué método hay que elegir para la determinación del N total, salvo que se use el método comprensivo.

5.6. Referencias.

1. Método A. O. A. C. Edición de 1970, número 2.048.

6(a). NITRÓGENO TOTAL

Método de Kjeldahl modificado para muestras que no contengan nitratos

6(a).1. Principio.

Transformar el nitrógeno orgánico en sulfato amónico, por ebullición con SO₂H₂ concentrado, y separar por destilación el conjunto de nitrógeno amoniacal así formado y el que eventualmente pudiera existir en la muestra, recogiendo en un exceso de ácido valorado. El exceso de ácido se determina por retorno con un álcali valorado en presencia de rojo de metilo. Es aplicable a todos los abonos que no contengan nitrato.

6(a).2. Material y aparatos.

6(a).2.1. Matraces Kjeldahl.

6(a).2.2. Aparato de destilación.

6(a).2.3. Vasos de 300 ml.

6(a).2.4. Buretas de 25 ml.

6(a).2.5. Probetas de 25 y 200 ml.

6(a).3. Reactivos.

6(a).3.1. Óxido de mercurio o mercurio metálico, exento de N.

6(a).3.2. Sulfato potásico o sódico anhidro, exento de N.

6(a).3.3. Ácido sulfúrico de 93 a 98 por 100, exento de N.

6(a).3.4. Disolución de tiosulfato sódico o de sulfuro sódico: 80 g. de S₂O₃Na₂ . 5H₂O en 1 litro de agua o 40 g. de sulfuro sódico en 1 litro de agua.

6(a).3.5. Hidróxido sódico sólido o en disolución: 450 g. de NaOH en agua, enfriar y enrasar a 1 litro. Debe tener de densidad 1,38 o más.

6(a).3.6. Granalla de cinc.

6(a).3.7. Polvo de cinc impalpable.

6(a).3.8. Rojo de metilo: Disolver 1 g. en 200 ml. de alcohol.

6(a).3.9. Disolución de ácido sulfúrico o clorhídrico N/2, o N/10 si la cantidad de N es pequeña.

6(a).3.10. Disolución de sosa N/2 o N/10.

6(a).4. Procedimiento.

6(a).4.1. Pesar de 0.7 a 2.2 g. del abono y ponerlos en un matraz Kjeldahl. Añadir 0.7 g. de óxido mercuríco o 0.65 g. de mercurio metálico, 15 g. de sulfato potásico o sódico anhidro y 25 ml. de sulfúrico concentrado. Si fuera necesario pesar más de 2.2 g., añadir 10 ml. de sulfúrico por cada g. de muestra.

Colocar el matraz en posición inclinada y calentar suavemente hasta que cese la formación de espuma (para reducir ésta puede añadirse una pequeña cantidad de parafina). Hervir vivamente hasta que la solución se aclare y luego, por lo menos, otros treinta minutos más (dos horas para las muestras que contengan materia orgánica).

6(a).4.2. Enfriar, añadir con precaución unos 200 ml. de agua, volver a enfriar por debajo de 25° C., añadir 25 ml. de disolución de tiosulfato y mezclar para precipitar el Hg. Añadir unos granulos de Zn para evitar vaporación súbita, inclinar el matraz y añadir sin agitar la sosa (25 g. sólidos o suficiente disolución para poner la reacción muy alcalina). La disolución de tiosulfato o sulfuro se puede mezclar con la disolución de sosa antes de añadirla al matraz.

6(a).4.3. Inmediatamente conectar el matraz al bulbo teniendo sumergido el extremo de la alargadera en un vaso que contiene el ácido 0.5 N o 0.1 N exactamente medidos y cinco a siete gotas del indicador. Agitar el matraz para mezclar el contenido y calentar hasta que destile todo el amoníaco (al menos 150 ml. de destilado).

6(a).4.4. Valorar el exceso de ácido con sosa de la misma normalidad (A ml. de sosa).

Hacer un ensayo en blanco (B ml. de sosa).

6(a).5. Cálculo.

$$\% N = \frac{(B-A) \cdot 0.7}{P}$$

P = peso en g. de la muestra.

A = volumen en ml. de sosa 0.5 N consumido en el análisis.

B = volumen en ml. de sosa 0.5 N consumido en el ensayo en blanco.

6(a).6. Observaciones.

6(a).6.1. El SO_2 hay que añadirlo siempre sobre el agua.

6(a).6.2. Usar protectores de cara y manos (guantes, etc.).

6(a).6.3. Las sales de Hg son muy tóxicas y casi todas solubles en agua. Emplear protección de piel y vías respiratorias.

6(a).6.4. El Hg es peligroso en contacto con el amoníaco, halógenos y álcalis. Los vapores son muy tóxicos y acumulativos. Si se derrama sobre superficies calientes es muy peligroso; limpiarlo rápidamente. Para ayudar a la limpieza, espolvorear sobre el Hg azufre en polvo. Cuando se evapora hay que hacerlo en campana de buen tiro.

6(a).6.5. Para impedir la contaminación del medio, diluir el líquido que queda en los Kjeldahls con agua 1+1, separando por filtración las sales de Hg insolubles que se reservan en un recipiente apropiado.

6(a).6.6. Para la digestión, utilizar Kjeldahls de vidrio duro moderadamente grueso y bien recocido de 500 a 800 ml. La prueba del dispositivo de calentamiento se hace ajustándolo para llevar 250 ml. de agua a 25° C. a ebullición fuerte en unos cinco minutos o el tiempo que especifique el método. Para probar los calentadores se precalientan diez minutos si son de gas o treinta minutos si son eléctricos. Agregar tres o cuatro granallas para evitar sobrecalentamiento.

6(a).7. Referencias.

1. Métodos oficiales A. O. A. C. Edición 1970. Números 2.049 y 2.051.

6(b). NITRÓGENO TOTAL

Método de Kjeldahl modificado para muestras que contienen nitratos

6(b).1. Principio.

El nitrato nítro el ácido salicílico en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente el nitrógeno del derivado nitrado se reduce por el Zn o el tiosulfato y se prosigue como en el Kjeldahl para muestras que no contengan nitratos.

No es aplicable a abonos líquidos o sólidos que tengan alta relación Cl^-/NO_3^- .

6(b).2. Material y aparatos.

Como en 6(a).2.

6(b).3. Reactivos.

6(b).3.1. Ácido salicílico y los empleados en 6(a).3.

6(b).4. Procedimiento.

6(b).4.1. Colocar de 0.7 a 2.2 g. de muestra en el matraz de digestión y añadir 40 ml. de SO_2H_2 que contenga 2 g. de ácido salicílico. Agitar hasta mezclarlo completamente y dejar en reposo agitando de vez en cuando durante treinta minutos o más.

6(b).4.2. Añadir 5 g. de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ ó 2 g. de Zn en polvo. Agitar y dejar en reposo cinco minutos. Calentar con llama pequeña hasta que cese la formación de espuma. Retirar del fuego, añadir 0.7 g. de HgO ó 0.65 g. de Hg metálico y 15 g. de sulfato potásico o sódico anhidro. Hervir vivamente hasta que se aclare la disolución y luego treinta minutos más por lo menos (dos horas si la muestra contiene materia orgánica).

6(b).4.3. Continuar hasta el final como en 6(a).4.2 y siguientes.

6(b).5. Referencias.

1. Métodos oficiales A. O. A. C. Edición 1970, número 2.052.

6(c). NITRÓGENO TOTAL

Método comprensivo

6(c).1. Principio.

La reducción del nitrógeno nítrico a amoniacal se hace por el cromo en polvo, prosiguiéndose como en el Kjeldahl para muestras sin nitratos.

Es aplicable a todas las formas de nitrógeno.

6(c).2. Material y aparatos.

Como en 6(a).2.

6(c).3. Reactivos.

6(c).3.1. Cromo metal en polvo que pase por un tamiz de 100 mallas (0.149 mm.). Exento de N (son satisfactorios Fisher-Scientific Co No C-318 o Sargent-Welch Scientific Co. No. SC 11432).

6(c).3.2. Alundum, Norton 14 x (Arthur H. Thomas Co).

6(c).3.3. Ácido sulfúrico diluido. Se agregan lentamente 625 ml. de SO_2H_2 a 300 ml. de agua. Diluir a casi un litro con agua y agitar. Enrasar cuando se enfría. Evitar presencia de amoníaco en la atmósfera.

6(c).3.4. Disolución de tiosulfato sódico o de sulfuro potásico: 160 g. de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ disolver en agua y enrasar a un litro, u 80 g. de SK, en un litro de agua.

6(c).3.5. Los indicados en 6(a).3.

6(c).4. Procedimiento.

6(c).4.1. Pesar de 0.2 a 2 g. de la muestra (que contenga una cantidad igual o menor de 60 mg. de N nítrico), ponerlos en un Kjeldahl de 500 a 800 ml. y agregar 1.2 g. de polvo de cromo. Agregar 35 ml. de agua, o si el problema es líquido, completar hasta formar un volumen total de 35 ml. Dejar en reposo durante diez minutos agitando en círculo de vez en cuando suavemente para disolver todos los nitratos. Agregar 5 ml. de ClH y dejar en reposo un tiempo que no debe ser inferior a treinta segundos ni superior a diez minutos.

6(c).4.2. Poner el matraz en un mechero precalentado con una energía calorífica suficiente para que lo haga hervir en siete o siete minutos y medio. Después de calentar tres minutos y medio, separar del calor y dejar enfriar. Agregar 22 g. de sulfato potásico, 1 g. de HgO y unos granulos de alundum. Añadir 40 ml. de SO_2H_2 diluido (si se dispone de ventilación adecuada se pueden agregar 25 ml. de SO_2H_2 concentrado en lugar de diluido). Si la materia orgánica, que consume gran cantidad de ácido, excede de 1 g., agregar adicionalmente 1 ml. de SO_2H_2 concentrado por cada 0.1 g. de materia orgánica en exceso.

6(c).4.3. Colocar el matraz en un mechero, precalentando y elevar después la temperatura para que hierva en cinco minutos (los mecheros precalentados reducen la formación de espuma en la mayor parte de las muestras).

Disminuir el calor si la espuma ocupa una zona igual o mayor de 2/3 del bulbo del matraz. Regular el calor hasta que pase esta fase. Calentar en el citado mechero durante cinco minutos hasta que los humos blancos y densos del sulfúrico aclaren el bulbo del matraz. La digestión es ahora completa

para muestras que contienen nitrógeno amoniacal, nítrico y ureico. Para otras muestras, agitar suavemente por rotación y proseguir la digestión durante sesenta minutos más.

6(c).4.4. Continuar hasta el final como en 6(a).4.2 y siguientes.

6(c).5. Referencias.

1. Métodos oficiales A. O. A. C. Edición 1970. Números 2.051, 2.053 y 2.054.

7(a). NITRÓGENO AMONICAL

Método del óxido de magnesio

7(a).1. Principio.

Transformar el nitrógeno amoniacal en amoníaco por la acción de MgO (no carbonatado). Destilar el amoníaco sobre un volumen conocido de SO_3H_2 N/2 y valorar el exceso de ácido por retorno con NaOH N/2 en presencia de rojo de metilo.

Aplicable a todos los abonos, incluso los compuestos, en los cuales el nitrógeno se encuentre sólo como sal amónica o mezclada con nitratos.

No es aplicable a los abonos que contengan urea, cianamida u otros compuestos orgánicos nitrogenados.

7(a).2. Material y aparatos.

Como en 6(a).2, excepto matraz Kjeldahl.

7(a).3. Reactivos.

7(a).3.1. MgO (libre de carbonato magnésico).

7(a).3.2. NaOH N/2.

7(a).3.3. SO_3H_2 N/2.

7(a).3.4. Rojo de metilo: Un g. en 200 ml. de alcohol.

7(a).4. Procedimiento.

7(a).4.1. Colocar de 0,7 a 3,5 g. de la muestra, según el contenido de amoníaco, en un matraz de destilación con unos 200 ml. de agua y 2 g. o más de MgO. Conectar el matraz a un refrigerante mediante un bulbo de seguridad.

7(a).4.2. Destilar unos 100 ml. de líquido y recoger en un vaso conteniendo unos 30 ml. de sulfúrico N/2 y unas gotas de rojo de metilo. Valorar el exceso de sulfúrico N/2 mediante sosa N/2. (A ml. de sosa.) Hacer un ensayo en blanco (B ml. de sosa).

7(a).5. Cálculo.

Como en 6(a).5.

7(a).6. Referencias.

1. Métodos de análisis A. O. A. C. Edición 1970, número 2.057.

7(b). NITRÓGENO AMONICAL

Método del formaldehído

7(b).1. Principio.

El catión NH_4^+ reacciona con el formol originando urotropina y dejando en libertad los ácidos de la sal, que se valoran.

Es necesario que la disolución de la muestra sea neutra respecto al rojo de metilo y que no existan materias sólidas que puedan reaccionar con los ácidos liberados.

Es aplicable al nitrato amónico y al sulfato amónico. Puede utilizarse en presencia de urea.

7(b).2. Material y aparatos.

7(b).2.1. Matraces aforados de 250 y 500 ml.

7(b).2.2. Vasos de 300 ml.

7(b).2.3. Buretas de 25 ml.

7(b).2.4. Probetas de 200 ml.

7(b).3. Reactivos.

7(b).3.1. Formaldehído al 37 por 100.

7(b).3.2. NaOH N/2.

7(b).3.3. Fenolftaleína (disolución alcohólica al 1 %).

7(b).3.4. Rojo de metilo (disolución alcohólica al 0,1 %).

7(b).4. Procedimiento.

7(b).4.1. Pesar exactamente una cantidad próxima a 7 o 14 g. de la muestra y diluir a 250 ml. o a 500 ml. Pipetar 25 o 50 ml. en un erlenmeyer y añadir 1 ml. de formaldehído por cada 0,1 g. de muestra en la alicuota. Diluir a unos 200 ml. y dejar en reposo cinco minutos.

7(b).4.2. Valorar con una solución de NaOH N/2 en presencia de cinco gotas de fenolftaleína.

7(b).4.3. Hacer un ensayo en blanco con el formaldehído y la fenolftaleína.

7(b).4.4. Neutralizar una alicuota del problema, igual a la usada en la determinación, con NaOH N/2 en presencia del rojo de metilo.

7(b).5. Cálculo.

$$\% \text{ N} = \frac{M - (A + B) \cdot 0,7}{P}$$

M = ml. de NaOH N/2 gastados en 7(b).4.2.

A = ml. de NaOH N/2 gastados en 7(b).4.3.

B = ml. de NaOH N/2 gastados en 7(b).4.4.

P = peso de la muestra contenida en la alicuota, en g.

7(b).6. Observaciones.

Es necesario neutralizar el formaldehído y el problema en alicuotas distintas a las de la determinación, aunque iguales en volumen, para evitar la mezcla de indicadores.

7(b).7. Referencias.

1. Métodos de análisis A. O. A. C. Edición 1970, número 2.058.

8. NITRÓGENO AMONICAL Y NÍTRICO CONJUNTAMENTE

Método de Devarda

8.1. Principio.

El nitrógeno nítrico se reduce a amoniacal por el hidrógeno desprendido al reaccionar la aleación de Devarda (Al-Cu-Zn, 45/50/5) en medio fuertemente alcalino. Destilar el amoníaco forinado y el ya existente en la disolución, recogiendo en un exceso de ácido y valorando por retorno.

Es aplicable a los abonos en que se exija el nitrógeno nítrico y amoniacal, pero no es aplicable en presencia de materia orgánica, cianamida de calcio y urea.

8.2. Material y aparatos.

Como en 6(a).2, excepto el matraz Kjeldahl.

8.3. Reactivos.

8.3.1. Aleación de Devarda.

8.3.2. Disolución concentrada de NaOH (42 por 100 en peso).

8.3.3. Disolución de SO_3H_2 N/2.

8.3.4. Disolución de NaOH N/2.

8.3.5. Rojo de metilo (disolución alcohólica al 0,1 %).

8.4. Procedimiento.

8.4.1. Pesar 0,35 a 0,5 g. de muestra y ponerlos en un matraz de 600 a 700 ml. Añadir 300 ml. de agua, 3 g. de aleación de Devarda y 5 ml. de la disolución concentrada de sosa, despacio y por las paredes para que no se mezcle con el resto.

8.4.2. Conectar con el aparato de destilación, teniendo introducido el extremo de la alargadera en un vaso que contiene 30 ml. de SO_3H_2 N/2. Agitar el matraz y calentar suavemente al principio y luego en una proporción que produzca 250 ml. de destilado en una hora.

8.4.3. Una vez destilado todo el amoníaco, valorar el exceso de SO_3H_2 N/2 con sosa N/2 en presencia de rojo de metilo (A ml. de sosa). Hacer un ensayo en blanco (B ml. de sosa).

8.5. Cálculo.

Como en 6(a).5.

8.6. Observaciones.

Si se desea conocer separadamente el nitrógeno nítrico una vez determinados los dos juntos, determinar el nitrógeno amoniacal por el método del óxido de magnesio y la diferencia será el nitrógeno nítrico.

8.7. Referencias.

1. Métodos de análisis A. O. A. C. Edición 1970, número 2.060.

9. NITRÓGENO NÍTRICO

9.1. Principio.

Método de Robertson

Determinar el N total y el N insoluble en agua. La diferencia entre ambos es el N soluble.

En la disolución de N soluble, eliminar el N nítrico al estado de óxido nítrico por medio de sulfato ferroso. Una vez eliminado, determinar el N total en el residuo y la diferencia entre el N soluble y este último es el N nítrico.

Aplicable en presencia de cianamida cálcica y urea.

9.2. Material y aparatos.

Como en 6(a).2.

9.3. Reactivos.

9.3.1. $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

9.3.2. Como en 6(a)3.

9.4. Procedimiento.

9.4.1. Modalidad A: Caso general en que es necesario determinar el N insoluble en agua.

Determinar el N total por el método Kjeldahl para muestras con nitratos, o por el método comprensivo.

9.4.2. Separar y determinar el N insoluble en agua por el método correspondiente.

9.4.3. En la disolución obtenida en 9.4.2, eliminar el N nítrico y determinar el N restante.

Para ello, colocar el filtrado procedente del apartado anterior en un matraz Kjeldahl de 500 ml. y añadir 2 g. de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 20 ml. de SO_3H_2 (si el N total es mayor del 5 por 100, poner 5 g. de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

9.4.4. Ponerlo a la llama hasta evaporar el agua y aparezcan humos blancos. Continuar la digestión por lo menos diez minutos más para expulsar todo el N nítrico. Si se produce una fuerte vaporización, añadir 10 o 15 perlas de vidrio.

9.4.5. Agregar 0,65 g. de Hg o 0,7 de HgO , y continuar la digestión hasta que toda la materia orgánica se haya oxidado. Enfriar, diluir y continuar como en 6(a)4.2 y siguientes.

9.4.6. Modalidad B: Modificación de Jones para el caso en que no hace falta determinar el N insoluble en agua por ser todo él soluble.

Determinar el N total por el método Kjeldahl para muestras con nitratos o por el método comprensivo.

9.4.7. Eliminar el N nítrico y determinar el N restante.

Para ello, pesar 0,5 g. del problema, colocarlo en un matraz Kjeldahl de 500 ml., añadir 50 ml. de agua y agitar suavemente.

Agregar 2 g. de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 20 ml. de SO_3H_2 , continuando como en 9.4.4 y 9.4.5.

9.5. Cálculo.

Modalidad A:

N total — N insoluble = N soluble.

N soluble — N obtenido en 9.4.5 = N nítrico.

Modalidad B:

N total antes de eliminar el N nítrico menos N total después de su eliminación = N nítrico.

9.6. Referencias.

1. Método A. O. A. C. Edición 1970, números 2.061 y 2.062.

10(a). NITRÓGENO UREICO

Método del xanthidrol

10(a)1. Principio.

La urea se precipita con el xanthidrol formando dixantilurea. Después desecar y pesar el precipitado.

También se precipita el biuret, pero la cantidad existente es generalmente muy débil con relación a la de la urea, por lo que no tiene importancia en la determinación.

Aplicable a todos los abonos que contengan una cantidad de urea correspondiente a un contenido de nitrógeno superior al 3 por 100.

10(a)2. Material y aparatos.

10(a)2.1. Crisol de Gooch, con membrana filtrante de vidrio, porosidad número 4 (5-15 micras de diámetro).

10(a)2.2. Frasco de un litro.

10(a)2.3. Agitador rotativo.

10(a)2.4. Matraz aforado de 500 ml.

10(a)2.5. Pipeta de 25 ml.

10(a)2.6. Vaso de 100 ml.

10(a)3. Reactivos.

10(a)3.1. Ácido acético glacial.

10(a)3.2. Disolución de xanthidrol: Disolver en etanol 5 g. de xanthidrol puro completando a 100 ml. con etanol (no se utilizará xanthidrol que contenga muchas materias insolubles). Esta disolución puede conservarse durante tres meses en frascos de vidrio oscuro, en la oscuridad.

10(a)3.3. Etanol de 96 por 100.

10(a)3.4. Ácido acético (1 + 1): Diluir el ácido acético glacial con un volumen igual de agua.

10(a)3.5. Ácido sulfúrico (1 + 50): Agregar un volumen de ácido sulfúrico concentrado a 50 volúmenes de agua.

10(a)4. Procedimiento.

10(a)4.1. Pesar 10 g. de la muestra con la aproximación de un mg., triturarla finamente en un mortero pequeño con

algunos ml. de agua, transfiriendo el contenido a un frasco de un litro con 400 ml. de ácido sulfúrico diluido. Agitar en un agitador rotativo a 40 vueltas por minuto durante dos horas a una temperatura de $30^\circ \pm 5^\circ \text{C}$., filtrar sobre papel sin cenizas seco, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 500 ml. Lavar tres veces el residuo no disuelto por decantación y el filtro dos veces con agua. Enrasar hasta la marca y agitar.

10(a)4.2. Medir una parte alícuota de la disolución (v ml.) que no contenga más de 20 mg. de urea, colocarlo en un vaso de 100 ml. y agregar 40 ml. de ácido acético glacial. Agitar durante un minuto con un agitador de vidrio. Si se forma un precipitado se deja el vaso en reposo durante cinco minutos filtrando el contenido. Tirar el precipitado después de haber lavado el filtro con unas gotas de ácido acético diluido. Agregar el líquido del lavado al filtrado para proseguir el análisis.

10(a)4.3. Agregar gota a gota 10 ml. de la disolución de xanthidrol, agitando sin detenerse con un agitador de vidrio. Dejar reposar hasta que se forme el precipitado y agitar uno o dos minutos con el agitador, dejando después reposar durante hora y media.

10(a)4.4. Filtrar el contenido del vaso sobre un crisol con membrana filtrante de vidrio, previamente desecado a 130°C ., y tarado. No debe emplearse más que un ligero vacío, lavando tres veces, cada vez con 5 ml. de etanol, sin tratar de eliminar completamente el ácido acético. Desecar en la estufa a 130°C . durante una hora. La temperatura no debe pasar de 145°C . Dejar enfriar en un desecador y pesar.

10(a)5. Cálculo.

$$\text{Porcentaje de nitrógeno ureico} = 333,5 \times \frac{m}{v}$$

m = peso del precipitado, en g.

v = volumen de la parte alícuota tomada, en ml.

10(a)6. Referencias.

1. Método de la O. C. D. E. Edición 1961, número 8.

10(b). NITRÓGENO UREICO

Método del p - dimetilaminobenzaldehído

10(b)1. Principio.

La urea disuelta en agua se combina con el p - dimetilaminobenzaldehído en presencia de ácido clorhídrico, dando un compuesto soluble amarillo-verde. Medir la absorción de la luz para esta disolución a 420 m μ . Si existen sustancias perturbadoras coloreadas u orgánicas, se las elimina por medio de carbón activado y de las disoluciones Carrez.

Es aplicable a todos los abonos que contengan una cantidad de urea correspondiente a un contenido de nitrógeno inferior al 3 por 100.

10(b)2. Material y aparatos.

10(b)2.1. Matraz aforado de 500 ml.

10(b)2.2. Agitador rotativo.

10(b)2.3. Pipeta de 5 ml.

10(b)2.4. Un espectrofotómetro o un absorciómetro que permita la absorción de la luz a 420 m μ con una célula de 2 a 3 cm. de espesor.

10(b)3. Reactivos.

10(b)3.1. Urea. Calidad para análisis.

10(b)3.2. Disolución de p - dimetilaminobenzaldehído: Disolver 1,6 g. de esta sustancia en 100 ml. de etanol de 96 por 100 agregando 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado de densidad 1,19.

10(b)3.3. Carbón activado (officinal).

10(b)3.4. Disolución de Carrez I. (acetato de cinc): Disolver en agua 23,8 g. de $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o bien 22 g. del dihidrato $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, agregando 3 g. de ácido acético y completando a 100 ml. con agua.10(b)3.5. Disolución de Carrez II (ferrocianuro potásico): Disolver en agua 10,6 g. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ diluyendo a 100 ml.

10(b)4. Procedimiento.

10(b)4.1. Pesar una muestra que no contenga más de 40 mg. de urea (con preferencia 1 g.) con la aproximación de 0,2 mg. Ponerla en un matraz aforado a 500 ml. con 400 a 450 ml. de agua. Si es necesario, agregar 1 g. de carbón activado, 5 ml. de disolución de Carrez I y 5 ml. de disolución de Carrez II. Agitar durante treinta minutos en un agitador rotativo. Enrasar, homogeneizar y filtrar.

10(b).4.2. Tomar con pipeta 5 ml. exactos del filtrado limpio e incoloro, poniéndolos en un tubo de ensayo limpio y seco, o si conviene mejor, en una célula tubular del absorbímetro. Agregar con una pipeta 5 ml. exactos de la disolución de p-dimetilaminobenzaldehído. Mezclar y mantener el tubo en baño maría a 20° C. durante quince minutos.

10(b).4.3. Tratar exactamente de la misma forma, partes alícuotas de 5 ml. de la disolución valorada de urea que contiene respectivamente 0, 100, 200, 300, 400 µg. de urea en 5 ml. Medir la absorción de la luz (absorbancia) por estas disoluciones a 420 mµ comparándolas con la que no tiene urea.

10(b).5. Cálculo.

La comparación de las medidas de absorción permite calcular la cantidad de urea contenida en los 5 ml. de la disolución que se analiza. El porcentaje de urea en la muestra será:

$$\frac{\mu\text{g de urea en la alícuota de 5 ml.}}{100 \times \text{peso de la muestra (en g.)}}$$

El porcentaje de nitrógeno de la urea en la muestra se obtiene multiplicando este resultado por 0.46654.

10(b).6. Observaciones.

10(b).6.1. La disolución de p-dimetilaminobenzaldehído no se conserva más de dos semanas.

10(b).6.2. Todas las medidas de absorción de la luz deben hacerse a la misma temperatura.

10(b).6.3. La presencia de grandes cantidades de hidrazina y de semicarbámidas perturban la dosificación.

10(b).6.4. Las disoluciones utilizadas para las medidas de absorción de luz deben ser perfectamente limpiadas.

10(b).6.5. El método se aplica a todos los abonos, gracias a la eliminación, por medio del carbón activado y de las disoluciones de Carrez, de las sustancias que perturban por su color o por otra causa.

10(b).7. Referencias.

1. Método de la O. C. D. E. Edición 1961, número 9.

10(c). NITRÓGENO URÉICO

Método de la ureasa

10(c).1. Principio.

Agregar ureasa neutra a la disolución neutra del fertilizante, de la que se han eliminado los fosfatos y los compuestos solubles de calcio, valorando el carbonato amónico producido y deduciendo de esta valoración el nitrógeno uréico.

Es aplicable a todos los fertilizantes que contienen urea.

10(c).2. Material y aparatos.

10(c).2.1. Vasos de 200 ml.

10(c).2.2. Matraz aforado de 500 ml.

10(c).2.3. Papel Whatman número 12.

10(c).2.4. Erlenmeyer de 250 ml.

10(c).2.5. Buretas de 25 ml.

10(c).3. Reactivos.

10(c).3.1. Disolución neutra de ureasa: Utilizar disolución de ureasa comercial al 1 por 100. Disolver 1 g. de ureasa en polvo en agua y enrasar a 100 ml. con agua. Tomar 10 ml. de la disolución, ponerlos en un erlenmeyer de 250 ml., diluir con 50 ml. de agua y añadir cuatro gotas de púrpura de metilo. Agregar ClH N/10 hasta color púrpura rojizo y después valorar en retorno con NaOH N/10 hasta color verde. De la diferencia en ml. se calcula la cantidad de ClH N/10 requerida para neutralizar los 90 ml. restantes (corrientemente unos 2 o 3 ml. para los 100). Agregar esta cantidad de ácido y agitar bien.

Comprobar la actividad enzimática de la ureasa periódicamente.

10(c).3.2. ClH N/10.

10(c).3.3. NaOH N/10.

10(c).3.4. Disolución de púrpura de metilo (disolución alcohólica al 0.1 %).

10(c).3.5. ClH 2 N.

10(c).3.6. Disolución saturada de Ba (OH)₂.

10(c).3.7. Disolución de CO₂Na₂ al 10 por 100.

10(c).4. Procedimiento.

10(c).4.1. Pesar 10 ± 0.01 g. de muestra, colocarla en un papel de filtro Whatman número 12 de 15 cm. de diámetro y lavar por arrastre con unos 300 ml. de agua en un matraz aforado de 500 ml. Añadir de 75 a 100 ml. de disolución saturada de

Ba (OH)₂ para precipitar los fosfatos, dejar sedimentar y probar con unas gotas de Ba (OH)₂ si la precipitación fué completa.

10(c).4.2. Añadir 20 ml. de disolución de carbonato sódico al 10 por 100 para precipitar el exceso de Ba y cualquier sal de Ca soluble. Dejar sedimentar y ensayar si la precipitación fué completa.

10(c).4.3. Enrasar a 500 ml., agitar, filtrar por papel Whatman número 12 y transferir una alícuota de 50 ml. (equivalente a 1 g. de la muestra) a un erlenmeyer de 250 ml. Añadir una o dos gotas de púrpura de metilo. Neutralizar con ClH 2 N y añadir 2 o 3 gotas en exceso. Neutralizar la disolución con sosa N/10 hasta el primer cambio de color del indicador.

10(c).4.4. Añadir 20 ml. de disolución neutra de ureasa. Tapar el matraz con tapón de goma y dejar en reposo durante una hora a 20-25° C. Enfriar el matraz en mezcla de hielo y agua y valorar inmediatamente con ClH N/10 hasta color púrpura completo. Luego añadir unos 5 ml. en exceso. Anotar el volumen total añadido y valorar por retorno el ClH en exceso con NaOH N/10 hasta punto final neutro.

10(c).5. Cálculo.

$$\% \text{ N uréico} = \frac{(\text{ml. de ClH N/10} - \text{ml. de NaOH N/10}) \cdot 0.14}{P}$$

P = peso de la muestra contenida en la alícuota, en g.

10(c).6. Observaciones.

10(c).6.1. Cuando se trate de disoluciones coloreadas, puede hacerse la valoración con pH-metro.

10(c).6.2. En lugar de tomar las cantidades indicadas en

10(c).4.1. se puede pesar 5 g. de la muestra y utilizar un matraz de 1.600 ml. Así, al tomar una alícuota de 10 ml., aun cuando el abono sea muy rico en urea, son suficientes 20 ml. de disolución de ureasa para hidrolizarla.

10(c).7. Referencias.

1. Métodos A. O. A. C. Edición 1970, números 2.070 y 2.071.

11. BIURET

Método colorimétrico

11.1. Principio.

El método está basado en la formación de un complejo entre el biuret y el sulfato de cobre en medio alcalino. Este complejo puede dosificarse midiendo el color por medio de un colorímetro o espectrofotómetro, comparando con patrones.

Es aplicable a la urea y a los fertilizantes que la contengan.

11.2. Material y aparatos.

11.2.1. Matraces de 100 ml.

11.2.2. Pipetas de 5 ml.

11.2.3. Colorímetro o espectrofotómetro.

11.3. Reactivos.

11.3.1. Disolución alcalina de tartrato: Disolver 40 g. de NaOH en 500 ml. de agua, enfriar, añadir 50 g. de C₄H₄O₆ NaK · 4H₂O y diluir hasta un litro. Dejar en reposo un día antes de usarse.

11.3.2. Disolución de sulfato de cobre: Disolver 15 g. de SO₄ Cu · 5H₂O en agua libre de CO₂ y diluir a un litro.

11.3.3. Disolución patrón de biuret (1 mg./ml): Disolver 100 mg. de biuret de calidad reactivo en agua libre de CO₂ y diluir hasta 100 ml. Hay que prepararla la víspera porque se disuelve mal.

11.3.4. Resina de cambio iónico: Llenar una bureta de 50 ml. con una columna de 30 cm. de resina Amberlite IR 120 (H) sobre tacho de lana de vidrio. Regenerar la columna después de cada uso, haciendo pasar 100 ml. de SO₄H₂ (1 + 9) o ClH (1 + 4) a través de la columna en una proporción aproximada de 5 ml. por minuto y luego lavar con agua hasta que el pH del efluente sea mayor que 6.

11.4. Procedimiento.

11.4.1. Preparación de la curva patrón: Transferir una serie de alícuotas de 2 a 50 ml. de disolución patrón de biuret a matraces de 100 ml.

11.4.2. Ajustar el volumen hasta unos 50 ml. con agua libre de CO₂, añadir una gota de rojo de metilo y neutralizar con SO₄H₂ N/10 hasta color rosa. Añadir agitando 20 ml. de disolución alcalina de tartrato y luego 20 ml. de disolución de sulfato de cobre. Diluir hasta volumen, agitar sacudiendo diez segundos y colocar en baño de agua a 30° ± 5° C. durante quince minutos. También preparar un ensayo en blanco.

Determinar la absorbancia de cada disolución por comparación con el ensayo en blanco a 555 $m\mu$ (también resulta satisfactorio un instrumento con filtro de 509 a 570 $m\mu$) con cubeta de 2 a 4 cm. Dibujar la curva patrón representando la absorbancia frente a los mg. de biuret de cada alícuota.

11.4.3. En urea: Agitar continuamente 2 a 5 g. de muestra en 100 ml. de agua a unos 50° C. durante treinta minutos. Filtrar y lavar en matraz de 250 ml. y enrasar. Pipetear una alícuota de 25 ml. a un matraz de 100 ml. y continuar como en 11.4.2.

11.4.4. En mezclas de fertilizantes: Agitar continuamente 10 a 20 g. de muestra en 150 ml. de agua a unos 50° C. durante treinta minutos. Filtrar y lavar en un matraz aforado de 250 ml. enrasado. Transferir una alícuota de 25 ml. a la columna de resina y ajustar el caudal a 4 o 5 ml. por minuto. Recoger el eluido en un vaso de 100 ml. Cuando el nivel del líquido llega a la parte superior de la columna de resina, lavar con dos porciones de 25 ml. de agua. Al eluido y al líquido de lavado añadir dos gotas de rojo de metilo y luego NaOH N hasta color amarillo. Añadir SO_3H , N/10 hasta el momento justo en que la disolución vire a color rosa, transfiriéndolo a un matraz aforado de 100 ml. y enrasando con agua libre de CO_2 . Pipetear una alícuota de 50 ml. a un matraz aforado de 100 ml. y continuar como en 11.4.2.

11.5. Cálculo.

Determinar en la curva patrón, a partir de la absorbancia leída, los mg. de biuret contenidos en la alícuota. Los porcentajes de biuret correspondientes son:

11.5.1. En urea:

$$\text{biuret \%} = \frac{\text{mg. de biuret en la alícuota}}{\text{peso de la muestra en g.}}$$

11.5.2. En mezclas fertilizantes:

$$\text{biuret \%} = \frac{2 \times \text{mg. de biuret en la alícuota}}{\text{peso de muestra en g.}}$$

11.6. Referencias.

1. Métodos de análisis de la A. O. A. C. Edición 1970, números 2.073, 2.074 y 2.075.

12. NITRÓGENO CIANAMÍDICO

12.1. Principio.

Precipitar la cianamida como cianamida de plata y determinar el nitrógeno en el precipitado por el método Kjeldahl.

Aplicable a todos los abonos, incluidos los abonos compuestos, que contengan nitrógeno en cualquier forma.

12.2. Material y aparatos.

12.2.1. Matraces aforados de Stohmann de un litro.

12.2.2. El resto como 6(a)2.

12.3. Reactivos.

12.3.1. Acido acético glacial, calidad para análisis.

12.3.2. Amoníaco (10 por 100 en peso, o sea, 5,6 N, densidad 0,96).

12.3.3. Disolución de acetato de plata: Disolver 100 g. de acetato de plata en la disolución de amoníaco al 10 por 100 y completar a un litro con agua.

12.3.4. El resto como en 8(a)3.

12.4. Procedimiento.

12.4.1. Pesar de 4,9 a 5,1 g. de la muestra preparada para análisis, colocándolos en un matraz aforado de Stohmann de un litro. Agregar 400 ml. de agua y 15 ml. de ácido acético glacial. Agitar en un agitador rotativo durante una hora a 30 o 40 vueltas por minuto. Filtrar en un matraz aforado de un litro. Lavar el residuo insoluble con un poco de agua y volverlo al matraz aforado de Stohmann. Agregar otros 400 ml. de agua y 15 ml. de ácido acético glacial agitando durante una hora. Filtrar sobre el mismo filtro que para la primera filtración, lavando el filtro y el residuo con un poco de agua. Agregar el filtrado y el agua de lavado al primer filtrado y completar a un litro.

El filtrado debe ser analizado inmediatamente después de su preparación.

12.4.2. Tomar con pipeta 50 ml. del filtrado poniéndolos en un vaso de 250 ml. y agregar amoníaco al 10 por 100 hasta reacción débilmente alcalina. Agregar 15 ml. de disolución caliente de acetato de plata para precipitar la cianamida de plata amarilla.

12.4.3. Filtrar y lavar el precipitado con agua destilada fría, hasta que esté completamente exento de amoníaco. Poner el filtro y el precipitado en un matraz Kjeldahl y determinar el nitrógeno como en el método Kjeldahl para muestras sin nitratos.

12.5. Cálculo.

$$N \% = \frac{(B - A) 0,14}{P}$$

A = ml. de NaOH N/10 consumidos en el análisis.

B = ml. de NaOH N/10 consumidos en un ensayo en blanco.

P = peso de la muestra contenida en la alícuota, en g.

12.6. Observaciones.

Como la cantidad de nitrógeno que se va a dosificar es débil, utilizar ácido sulfúrico N/10 y disolución de hidróxido sódico N/10 para dosificar el amoníaco destilado.

12.7. Referencias.

1. Métodos de la O. C. D. E. Edición 1961, número 10.

13. NITRÓGENO INSOLUBLE EN AGUA

13.1. Principio.

Separar en un filtro la parte de abono que no se solubiliza en agua y determinar en ella el N total.

Aplicar cuando se pide separadamente el N soluble y el insoluble, como en los abonos y enmiendas orgánicas.

13.2. Material y aparatos.

Como en 6(a)2.

13.3. Reactivos.

13.3.1. Alcohol etanol del 95 %.

13.3.2. El resto como en 6(a)3.

13.4. Procedimiento.

13.4.1. Pesar 2,5 g. de la muestra y colocar en un erlenmeyer de 50 ml. humedeciéndolo con alcohol. Añadir 20 ml. de agua y esperar quince minutos agitando de vez en cuando.

Filtrar decantando por un filtro Whatman número 2 de 12 cm. diámetro.

Lavar cuatro o cinco veces con agua a la temperatura ambiente (20-25° C.) y decantar.

Finalmente pasar todo el residuo al filtro.

13.4.2. Recoger el filtro con el residuo, introducirlo en un matraz Kjeldahl y determinar en ello el N total como en el método Kjeldahl para muestras sin nitratos.

13.5. Cálculo.

Como en 6(a)5.

13.6. Referencias.

1. Método A. O. A. C. número 2.064.

14. NITRÓGENO ORGÁNICO

14.1. Principio.

Este método es muy semejante al de Robertson, salvo que al final se determinan también el N amoniacal y el N uréico para deducirlos, junto con el N nítrico, del N total.

14.2. Material y aparatos.

Como en 6(a)2.

14.3. Reactivos.

Como en 6(a)3, 7(b)3, 9.3 y 10(c)3, el método del formaldehído, el método de Robertson y el método de la ureasa.

14.4. Procedimiento.

14.4.1. Determinar el N total por el método Kjeldahl para muestras con nitratos o por el método comprensivo.

14.4.2. Separar y determinar el N insoluble en agua por el método correspondiente.

14.4.3. En sendas porciones del filtrado procedente del apartado anterior, determinar el N nítrico (por el método de Robertson), el N amoniacal (por el método del formaldehído) y el N uréico (por el método de la ureasa).

14.5. Cálculo.

$N \text{ orgánico} = I + T - (II + N + A + U)$

T = N total.

I = N insoluble.

N = N nítrico.
A = N amoniacal.
U = N uréico.

14.6. Referencias.

1. Métodos de la A. O. A. C. Edición 1970, números 2.051 y siguientes.

15. FÓSFORO TOTAL

15.1. Principio.

Tratar el abono con un ácido fuerte para solubilizar el fósforo y precipitar con ácido citromolibdico y quinoleína, recogiendo y pesando el precipitado amarillo de fosfomolibdato de quinoleína, del que se deduce el contenido en P_2O_5 .

Se puede precipitar con un reactivo único denominado quimociaco, que contiene el ácido molibdico cítrico y la quinoleína.

Es aplicable a todos los abonos en que se precise determinar lo que se denomina fósforo total, tales como fosfatos de roca, escorias de desfosforación y abonos orgánicos.

15.2. Material y aparatos.

- 15.2.1. Erlenmeyer de 300 ml. y matraces aforados.
- 15.2.2. Vasos de 250 ml.
- 15.2.3. Pipetas de 10 ml.
- 15.2.4. Buretas de 25 ml.
- 15.2.5. Vasos filtrantes G-4 con poros de 5 a 15 micras de diámetro.
- 15.2.6. Trompa de vacío.
- 15.2.7. Papel de fibra de vidrio.

15.3. Reactivos.

- 15.3.1. NO_3H concentrado.
- 15.3.2. ClH concentrado.
- 15.3.3. Nitrato sódico o potásico.
- 15.3.4. ClO_3H de 70-72 %.
- 15.3.5. Bromato potásico al 0,5 %.
- 15.3.6. Reactivo ácido molibdico-cítrico.

Disolver con agitación 54 g. de anhídrido molibdico (MoO_3) 100 % y 12 g. de $NaOH$ en 400 ml. de agua caliente y enfriar.

Disolver 60 g. de ácido cítrico en una mezcla de 140 ml. de ClH y 200 ml. de agua y enfriar. Añadir gradualmente la disolución molibdica a la cítrica agitando. Enfriar, filtrar y diluir a un litro. (La disolución puede ser verde o azul, el color se intensifica por exposición a la luz.) Si es necesario añadir gota a gota disolución de bromato potásico al 0,5 % hasta que el color verde se vuelva pálido. Guardar en frasco de polietileno en la oscuridad.

15.3.7. Disolución de quinoleína.

Disolver 50 ml. de quinoleína sintética en una mezcla de 60 ml. de ClH y 300 ml. de agua, agitando. Enfriar, diluir a un litro y filtrar. Guardar en frasco de polietileno.

15.3.8. Reactivo quimociaco:

Disolver 70 g. de molibdato sódico dihidratado en 150 ml. de agua. Disolver 60 g. de ácido cítrico en una mezcla de 85 ml. de NO_3H y 150 ml. de agua y enfriar. Añadir gradualmente la disolución molibdica a la cítrico-nítrica agitando.

Disolver 5 ml. de quinoleína sintética en una mezcla de 35 ml. de NO_3H y 100 ml. de agua. Añadir gradualmente esta disolución a la molibdicocítrico-nítrica mezclando y dejando en reposo veinticuatro horas. Filtrar, añadir 280 ml. de acetona, diluir a un litro con agua y mezclarlo. Guardar en frascos de polietileno.

15.4. Procedimiento.

15.4.1. Preparación de la disolución.

Tratar un gramo de la muestra como en (I), (II), (III) o (IV), según la clase de abono:

(I) Adecuado para muestras que contengan pequeñas cantidades de materia orgánica.

Tratar el gramo de muestra con 30 ml. de NO_3H y 3 a 5 ml. de ClH y hervir hasta destruir la materia orgánica (unos treinta minutos para fertilizantes líquidos y suspensiones).

(II). Adecuado para fertilizantes que contengan mucho fosfato de hierro o aluminio o para escorias básicas. Disolver el gramo de muestra en 15 a 30 ml. de ClH y 3 a 10 ml. de NO_3H .

(III). Generalmente aplicable a materiales o mezclas que contengan grandes cantidades de materia orgánica.

Añadir primero unos 5 ml. de NO_3H y después 20 a 30 ml. de SO_3H_2 al gramo de muestra en un matraz de 200 ml. Dejar

en digestión y calentar suavemente si es necesario hasta que pase la violencia de la reacción. Añadir 2 a 4 g. de nitrato sódico o potásico, hervir, y cuando la disolución esté casi incolora añadir otra pequeña cantidad de nitrato. También se puede añadir el nitrato en pequeñas porciones de vez en cuando.

Cuando la disolución esté decolorada, enfriar y añadir 150 ml. de agua, hirviendo unos pocos minutos.

(IV). Adecuado para todos los fertilizantes.

Hervir suavemente durante treinta o cuarenta y cinco minutos con 20-30 ml. de NO_3H en matraz adecuado (preferentemente Kjeldahl para muestras que tengan gran cantidad de materia orgánica) para oxidar toda la materia fácilmente oxidable.

Enfriar y añadir 10 a 20 ml. de ClO_3H de 70-72 %. Hervir muy suavemente hasta que la disolución sea incolora o casi incolora y aparezcan en el matraz densos vapores blancos. No se debe hervir nunca a sequedad (¡¡¡peligro!!!).

(Con muestras que tengan gran cantidad de materia orgánica la temperatura debe elevarse hasta el punto de producción de vapor, aproximadamente 170° C., durante un periodo de al menos una hora.)

Enfriar ligeramente, añadir 50 ml. de agua y hervir unos minutos.

15.4.2. Enfriar la disolución procedente de (I), (II), (III) o (IV) y transferir a un matraz aforado de 250 ml. Enrasar, mojar y filtrar a través de un filtro seco.

15.4.3. En un erlenmeyer de 500 ml. pipetear una alícuota del filtrado que no contenga más de 25 mg. de P_2O_5 , diluir a unos 100 ml. con agua y continuar por una de las modalidades siguientes:

15.4.4. Método gravimétrico como fosfomolibdato de quinoleína.

Modalidad A.

Añadir 30 ml. de reactivo ácido cítrico-molibdico y hervir suavemente durante tres minutos. (La disolución debe permanecer libre de precipitado durante este periodo.)

Retirar del calor y agitar suavemente. Añadir inmediatamente desde una bureta 10 ml. de disolución de quinoleína con agitación continua. (Añadir primero 3-4 ml. gota a gota y el resto en chorro continuo.)

15.4.5. Enfriar a temperatura ambiente, agitar cuidadosamente formando remolinos tres o cuatro veces durante el enfriamiento.

Filtrar por un gooch con papel de filtro de fibra de vidrio previamente desecado a 250° C. y tarado, lavar cinco veces con porciones de 25 ml. de agua.

Desecar el crisol con su contenido a 250° C. durante treinta minutos, enfriar en desecador y pesar como fosfomolibdato de quinoleína ($C_9H_7NO_3P_2$, $12MoO_3$). Efectuar paralelamente un ensayo en blanco.

15.4.6. Modalidad B.

Añadir 50 ml. del reactivo quimociaco, cubrir con vidrio de reloj, colocar en placa caliente con vitrina bien ventilada y hervir durante un minuto.

Continuar como en 15.4.5.

15.5. Cálculo.

Tanto para la modalidad A como para la B.

P = peso de la muestra contenida en la alícuota, en g.

M = peso del precipitado de fosfomolibdato de quinoleína, en g.

B = peso del precipitado del ensayo en blanco, en g.

$$\% \text{ de } P_2O_5 = \frac{(M - B) \cdot 3,207}{P}$$

15.6. Observaciones.

15.6.1. En lugar de gooch y papel de fibra de vidrio puede utilizarse un crisol filtrante de 5-15 micras de diámetro de poros, tal como un G-4.

15.6.2. En vez de desecar el precipitado a 250° C. durante media hora, da el mismo resultado desecar a 150° C. durante una noche.

15.7. Referencias.

1. Métodos oficiales A. O. A. C. Edición 1970, números 2.016 y 2.023 a 2.025.

2. Lotti, G. y Galoppini, C.: *Guida alle analisi Chimico agrarie*, pág. 359. «Determinazione dell'anidride fosforica totale (método Official)», Bologna, 1967.

16. FÓSFORO SOLUBLE EN AGUA

16.1. Principio.

Extraer el fósforo soluble en agua existente en la muestra y determinar su cantidad en la disolución acuosa según el método correspondiente al fósforo total (apartado 15.4.4 y siguientes).

Es aplicable a todos los abonos en que se exige por separado las riquezas garantizadas de anhídrido fosfórico soluble en agua y soluble en citrato amónico, tales como los superfosfatos.

16.2. Material y aparatos.

Como en 15.2.

16.3. Reactivos.

16.3.1. NO_3H concentrado.

16.3.2. NO_3H diluido (1 + 1).

16.3.3. Reactivo quimocíaco. Como en 15.3.8.

16.4. Procedimiento.

16.4.1. Preparación de la disolución.

Colocar un gramo de muestra en un filtro de 9 cm. de diámetro y lavar con pequeñas porciones de agua hasta que el filtrado mida algo menos de 250 ml.

Dejar pasar cada porción a través del filtro antes de añadir más. Si el lavado no puede completarse al cabo de una hora, utilizar succión. En caso de que el filtrado esté turbio, añadir uno o dos ml. de NO_3H concentrado. Enrasar a 250 ml. con agua y agitar (Disolución I).

16.4.2. En un erlenmeyer de 500 ml. pipetear una alícuota que no contenga más de 25 mg. de P_2O_5 y diluir a 50 ml. si es necesario. Añadir 10 ml. de NO_3H diluido (1 + 1) hirviendo durante diez minutos.

16.4.3. Método gravimétrico como fosfomolibdato de quinoleína. Como en 15.4.4, 15.4.5 y 15.4.6.

16.5. Cálculo.

Como en 15.5.

16.6. Observaciones.

Como en 15.6.

16.7. Referencias.

1. Métodos Oficiales A. O. A. C. edición 1970, números 2.032 y 2.025.

17. FÓSFORO SOLUBLE EN AGUA Y EN CITRATO AMÓNICO NEUTRO

(Asimilable)

17.1. Principio.

Después de separar el fósforo soluble en agua de la muestra, según el método de determinación del fósforo soluble en agua, someter el residuo a una extracción con disolución neutra ($\text{pH} = 7,0$) de citrato amónico. El fósforo asimilable puede determinarse en la disolución obtenida al reunir los extractos acuosos y de citrato amónico. También puede procederse a la determinación en los extractos separados. En ambos casos, proceder de acuerdo con el método del fósforo total (15.4.4 y siguientes).

Aplicable a aquellos abonos en que se exige el fósforo soluble en agua y en citrato conjuntamente, tales como los abonos compuestos y también para los superfosfatos.

17.2. Material y aparatos.

17.2.1. Un pH-metro.

17.2.2. Un aparato calentador agitador.

17.2.3. El resto como en 15.2.

17.3. Reactivos.

17.3.1. Citrato amónico neutro.

Debo tener un peso específico de 1,09 a 20° C. y un pH igual 7,0 determinado electrométricamente.

Disolver 370 g. de ácido cítrico cristalizado en 1,5 litros de agua y casi neutralizar añadiendo 345 ml. de hidróxido amónico (de 28 a 29 % de NH_3). Si la concentración de amoníaco es menor del 28 %, añadir mayor volumen y disolver el ácido cítrico en un volumen más pequeño de agua. Enfriar y comprobar el pH. Ajustar con hidróxido amónico (1 + 7) o con disolución de ácido cítrico a $\text{pH} = 7,0$. Si es preciso, diluir la disolución para que el peso específico sea 1,09 a 20° C. El volumen será aproximadamente de dos litros.

Conservar en frascos herméticamente cerrados y comprobar el pH de vez en cuando, reajustándolo si difiere de 7,0.

17.3.2. Reactivo quimocíaco. Como en 15.3.8.

17.4. Procedimiento.

17.4.1. Preparación de las disoluciones.

Después de retirar el P_2O_5 soluble en agua (disolución I) como en el método del fósforo soluble en agua, transferir el filtro y el residuo, en un tiempo no superior a una hora, a un matraz de 250 ml. que contenga 100 ml. de la disolución de citrato amónico neutro previamente calentada a 65° C.

Cerrar el matraz herméticamente con tapón de goma compacto, sacudir enérgicamente hasta que el papel se reduzca a pulpa y reducir la presión quitando momentáneamente el tapón.

Agitar constantemente el matraz tapado en un aparato que lo mantenga a 85° C. La acción del aparato debe ser tal que la dispersión de la muestra en la disolución de citrato se mantenga continuamente y la superficie interna del matraz y el tapón se bañe constantemente en la disolución.

17.4.2. Exactamente una hora después de añadir el filtro y el residuo, quitar el matraz del aparato e inmediatamente filtrar el contenido por succión, tan rápidamente como sea posible, a través de papel Whatman número 5 o equivalente utilizando un buchner o embudo corriente con cono de platino u otro material.

Lavar con agua a 65° C. hasta que el volumen del filtrado sea aproximadamente de 200 ml., dejando tiempo para que el drenaje sea completo antes de añadir más agua. Si el material es tal que produzca filtrado turbio, lavar con disolución de nitrato amónico al 5 %. Enfriar y enrasar (disolución II).

Tomar una alícuota de la disolución I y otra de la disolución II, ponerlas en un erlenmeyer de 400 ml. (entre las dos alícuotas no deben tener más de 25 mg. de P_2O_5) y diluir a 50 ml. si es necesario.

17.4.3. Método gravimétrico como fosfomolibdato de quinoleína. Como en 15.4.4, 15.4.5 y 15.4.6.

17.5. Cálculo.

Como en 15.5.

17.6. Observaciones.

Si no se dispone de un aparato agitador calentador puede sustituirse por un baño de agua a 65° C., en el cual se introduce el matraz durante una hora agitando de vez en cuando.

El resto como en 15.6.

17.7. Referencias.

1. Métodos oficiales A. O. A. C. Edición 1970, números 2.032, 2.025, 2.037 y 2.038.

18. FÓSFORO SOLUBLE EN CITRATO AMÓNICO ALCALINO

(Petermann)

18.1. Principio.

Someter el abono directamente a la extracción por una disolución alcalina de citrato amónico (disolución de Petermann) y dosificar el fósforo disuelto como fosfomolibdato de quinoleína. Este método es muy semejante al del fósforo soluble en agua y citrato amónico neutro, pero se tiene en cuenta el mayor contenido de amoníaco en las observaciones que hace, ya que en aquél no se utiliza citrato alcalino.

Es aplicable al fosfato bicálcico.

18.2. Material y aparatos.

18.2.1. Embudo con llave.

18.2.2. Matraz Stohmann.

18.2.3. El resto como en 15.2.

18.3. Reactivos.

18.3.1. Citrato amónico alcalino (disolución de Petermann):

Disolver en agua 173 g. de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y enfriando esta disolución agregarla a una cantidad suficiente de amoníaco (densidad = 0,91) para que la disolución final contenga 42,0 g. de nitrógeno por litro. Es preciso tomar precauciones para evitar una pérdida de amoníaco durante esta operación. La disolución de ácido cítrico debe agregarse por medio de un embudo con llave que cierre herméticamente el cuello del matraz que contiene la disolución amoniacal refrigerada. El aire desplazado atraviesa la disolución de ácido cítrico en el embudo con llave, de modo que no hay pérdida de amoníaco. Enfriar a 15° C. y completar el volumen final con agua.

La densidad de la disolución obtenida debe estar comprendida entre 1,082 y 1,083. El contenido de nitrógeno debe ser de 42,0 g. por litro, es decir, que 25 ml. de una disolución al décimo (1 + 9) debe contener 0,1050 g. de nitrógeno.

18.3.2. Disolución de molibdato:

Pesar 54 g. de anhídrido molibídico (MoO_3), ponerlos en un vaso de 500 ml., agregar 200 ml. de agua y después, con agitación continua, 11 g. de hidróxido sódico sólido. Calentar el vaso hasta la disolución del anhídrido molibídico.

Disolver 60 g. de ácido cítrico cristalizado en 250 ml. de agua en un vaso de un litro y agregar 140 ml. de ácido clorhídrico de densidad 1,16.

Verter la disolución molibídica sobre la disolución cítrica agitando vigorosamente sin detenerse. Enfriar, filtrar y enrasar a un litro con agua. Conservar en la oscuridad en frasco de polietileno bien cerrado.

18.3.3. Disolución de quinoleína:

Diluir 80 ml. de ClH concentrado colocados en un vaso de un litro con 300 a 400 ml. de agua y calentando a 70 u 80° C. Agregar 50 ml. de quinoleína sintética pura en chorro delgado agitando constantemente.

Una vez disuelta la quinoleína, enfriar la disolución, diluir con agua, filtrar en matraz aforado y enrasar a un litro. Conservar en frasco de polietileno.

La quinoleína debe ser de la mayor pureza y exenta de sustancias reductoras.

18.4. Procedimiento.

18.4.1. Preparación de la disolución:

Pesar un gramo de la muestra triturada y bien homogeneizada y ponerla en un mortero pequeño. Triturar y mezclar con porciones sucesivas de 5 ml. de la disolución de citrato amónico Petermann agregados por medio de una bureta de 100 ml. Después de cada adición decantar el líquido sobrenadante a un matraz Stohmann aforado a 250 ml. y proseguir la operación hasta que toda la muestra tomada se reduzca a un estado de pasta lisa. Lavar el mortero con la disolución de Petermann y verter la disolución de lavado en el matraz aforado, no empleando como máximo más que 100 ml. de la disolución para la trituración y el lavado.

18.4.2. Agitar el matraz en un agitador rotativo durante tres horas a 30 o 40 vueltas por minuto. Colocar el matraz en un baño maría a 40° C. durante una hora, agitar por lo menos durante este tiempo con cuidado a mano cuatro veces. Enfriar, completar hasta la marca con agua, mezclar bien y filtrar por filtro con pliegues. El fósforo se dosifica en una parte alícuota conveniente del filtrado por el método de Perrin-Wilson.

18.4.3. Método de Perrin-Wilson.

Tomar una alícuota que no tenga más de 25 mg. de P_2O_5 y ponerla en un matraz de 250 ml.

Ver las observaciones relativas a las técnicas empleadas en presencia de amoníaco, fosfatos complejos o sustancias reductoras que figuran en el apartado 18.6.

18.4.4. Diluir con agua hasta un volumen aproximado de 110 ml. y agregar 25 ml. de disolución de molibdato llevándolo a ebullición. Ponerlo en un baño maría (previamente calentado a ebullición) durante quince minutos. No debe formarse ningún precipitado permanente hasta este momento.

18.4.5. Agregar con una bureta 12,5 ml. de disolución de quinoleína, los primeros ml. gota a gota y el resto en chorro delgado, haciendo girar constantemente el matraz de modo que se produzca un precipitado cuyas partículas sean del grosor máximo. Agitar el matraz durante tres minutos y enfriarlo colocándolo al agua del grifo (20° ± 1° C.).

18.4.6. Filtrar por un crisol de vidrio o porcelana (diámetro de los poros, 5 a 15 micras) previamente desecado a 250° C. y tarado. Lavar el precipitado con agua con el chorro del frasco lavador, arrastrando sobre el crisol hasta las últimas trazas de precipitado contenido en el matraz. Desecar el crisol con el precipitado durante quince minutos a 250° C., enfriar y pesar.

18.5. Cálculo.

Como en 15.5.

18.6. Observaciones.

18.6.1. Si la parte alícuota tomada contiene más de 100 mg. de amoníaco proveniente del abono, agregar 1,25 g. de bicarbonato sódico y 25 ml. de agua, haciendo hervir suavemente y con precaución durante quince o dieciséis minutos. Enfriar, agregar lentamente y con cuidado 18 ml. de ClH 3N y hacer hervir suavemente durante unos minutos para expulsar la mayor parte del anhídrido carbónico.

18.6.2. Si la disolución en la cual se debe dosificar el fósforo ha sido preparada por medio de una disolución de citrato

amónico neutro o alcalino, agregar en lugar del bicarbonato sódico indicado en la observación anterior 1 ml. de disolución de hidróxido sódico 3 N por ml. de disolución de citrato amónico existente en la alícuota, así como 25 ml. de agua, haciendo hervir suavemente durante quince minutos.

Enfriar, y agregar tantos ml. de ClH 3N como se ha agregado de la disolución de sosa 3 N.

18.6.3. Si la disolución en la cual se debe dosificar el fósforo contiene metafosfatos y/o fosfatos polimerizados, agregar a la parte alícuota (después del tratamiento para eliminar el amoníaco, si fuera preciso) un ml. de ClH concentrado, y hervir durante quince minutos.

18.6.4. Si la disolución en la cual se debe dosificar el fósforo proviene de una muestra de escorias o si por cualquier otra razón se la considera como susceptible de contener sustancias reductoras, utilizar la técnica indicada en la observación anterior y agregar además 2 ml. de una disolución de clorato potásico al 1,25 % antes de hacer hervir durante quince minutos.

En el caso en que se utilice una o varias de las técnicas mencionadas en estas observaciones, proseguir como en el apartado 18.4.4.

18.7. Referencias.

1. Métodos O. C. D. E. Edición 1961, números 16 y 18.

19. FÓSFORO SOLUBLE EN ÁCIDO CÍTRICO AL 2 POR 100

19.1. Principio.

Someter el abono a una extracción por la disolución de ácido cítrico al 2 % destruyendo las sustancias reductoras con ClH y clorato potásico. La precipitación se hace al estado de fosfomolibdato de quinoleína por el método de Perrin-Wilson, teniendo en cuenta sus observaciones.

Es aplicable a todos los abonos en los que se garantice un contenido de P_2O_5 soluble al ácido cítrico al 2 %, como en las escorias de desfosforación.

19.2. Material y aparatos.

19.2.1. Frascos Stohmann.

19.2.2. Agitador rotativo.

19.2.3. El resto como en 15.2.

19.3. Reactivos.

19.3.1. Disolución de ácido cítrico:

Disolver en agua 20 g. de ácido cítrico cristalizado y enrasar a un litro con agua. Comprobar la concentración en ácido cítrico de esta disolución, valorando 10 ml. de ella con NaOH N/10 en presencia de fenolftaleína. Si la disolución está bien hecha se deben gastar 28,55 ml.

19.3.2. Disolución de molibdato.

Como en 18.3.2.

19.3.3. Disolución de quinoleína.

Como en 18.3.3.

19.4. Procedimiento.

19.4.1. Preparación de la disolución.

Pesar de 4,9 a 5,1 g. de muestra con la aproximación de 1 mg. Colocarlos en un matraz Stohmann de un litro y agregar con agitación a mano 500 ml. de la disolución de ácido cítrico. Agitar el matraz en un agitador rotativo durante treinta minutos a 30 o 40 vueltas por minuto. Durante la agitación, mantener la temperatura ambiente a 20° ± 1° C.

Filtrar inmediatamente sobre un filtro rápido y tomar una alícuota conveniente para la dosificación del fósforo en el filtrado por el método de Perrin-Wilson.

19.4.2. Método de Perrin-Wilson. Ver el método de fósforo soluble en citrato amónico alcalino.

19.5. Cálculo.

Como en 15.5.

19.6. Observaciones.

19.6.1. Si no se dispone de matraces Stohmann se pueden utilizar matraces o frascos corrientes aforados.

19.6.2. La precipitación del fosfórico debe hacerse sobre el filtrado recientemente obtenido.

19.7. Referencias.

1. Métodos O. C. D. E. Edición 1961, número 14.

20(a). DETERMINACIÓN DEL POTASIO

POTASIO SOLUBLE EN AGUA

Método gravimétrico

20(a).1. Principio.

Precipitar el potasio en disolución débilmente alcalina por el tetrafenilborato de sodio $B(C_6H_5)_4Na$, desecar y pesar el precipitado de tetrafenilborato de potasio.

Previamente hacer hervir para eliminar la mayor parte del amoníaco que pudiera eventualmente existir y el resto es transformado en hexametileno tetramina por adición de formol. La adición de E. D. T. A. impide que ciertos metales puedan perturbar la dosificación.

Es aplicable a todos los abonos potásicos solubles en agua.

20(a).2. Material y aparatos.

20(a).2.1. Vasos de 250 ml. y 400 ml.

20(a).2.2. Matraces aforados de 500 ml. y 1.000 ml.

20(a).2.3. Pipetas graduadas de dos trazos y de diversas dimensiones.

20(a).2.4. Crisol de vidrio o porcelana filtrante, cuyos poros tengan un diámetro de 10 a 20 micras.

20(a).3. Reactivos.

20(a).3.1. Hidróxido de sodio, disolución 10 N.

20(a).3.2. E. D. T. A.: Disolver 4 g. de dihidrato de etileno diamino tetracetato disódico en agua y completar a 100 ml.

20(a).3.3. T. P. B. S.: Disolver 32,5 g. de tetrafenilborato de sodio en 480 ml. de agua, añadir 2 ml. de disolución de hidróxido sódico 10 N y 20 ml. de disolución de cloruro de magnesio (100 g. de $Cl_2Mg \cdot 6H_2O$ por litro), agitar con un agitador magnético durante quince minutos y filtrar a través de un filtro duro de poros finos.

20(a).3.4. Formol, disolución al 25 por 100.

20(a).3.5. Fenolftaleína: Disolver 5 g. de fenolftaleína en etanol al 90 por 100 y completar a un litro.

20(a).3.6. Líquido de lavado: Diluir 2 ml. de reactivo 20(a).3.3 hasta un volumen de 10 ml. con agua.

20(a).4. Procedimiento.

20(a).4.1. Pesar una muestra de 5 g. con la aproximación de 1 mg., añadir 400 ml. de agua y hervir durante treinta minutos. Enfriar y completar a 500 ml. en un matraz aforado. Mezclar y filtrar tirando los primeros 50 ml. del filtrado.

20(a).4.2. Tomar con la pipeta una parte alícuota (ver 20(a).6.1) que no contenga más de 60 mg. de K_2O y de un volumen que no sobrepase de 50 ml. Colocar en un vaso de 250 ml. y completar hasta un volumen de 50 ml. en caso necesario.

20(a).4.3. Añadir 10 ml. de disolución E. D. T. A., algunas gotas de fenolftaleína y gota a gota de disolución de hidróxido de sodio hasta coloración roja. Añadir unas gotas de disolución de hidróxido de sodio en exceso. Si se trata de un abono compuesto conteniendo compuestos amoniacales, procurar hervir suavemente y con precaución durante un cuarto de hora para eliminar la mayor parte del amoníaco y después añadir agua hasta llegar al volumen inicial.

20(a).4.4. Calentar hasta ebullición y añadir 10 ml. de formol, y además algunas gotas de disolución de hidróxido de sodio hasta coloración roja bien marcada. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj y calentar durante quince minutos al baño maría.

20(a).4.5. Añadir gota a gota y agitando 10 ml. de disolución de T. P. B. S. Continuar agitando un minuto y enfriar después rápidamente.

20(a).4.6. Dejar reposar diez minutos y filtrar sobre un crisol previamente seco y pesado cuyo diámetro de poros esté comprendido entre 5 y 15 micras. Lavar tres veces con el líquido de lavado y una vez con 5 ml. de agua.

20(a).4.7. Secar el crisol y su contenido durante una hora y media a $120^\circ C$. Dejar enfriar en un desecador y pesar.

20(a).5. Cálculo.

Un gramo de precipitado seco equivale a 0,1091 g. de K o 0,1314 g. de K_2O . Luego

$$\% K_2O = \frac{1314 \cdot m}{v}$$

m = peso del precipitado, en g.

v = volumen de la alícuota tomada, en ml.

20(a).6. Observaciones.

20(a).6.1. Si el filtrado obtenido después de la preparación de la disolución estuviera turbio o de color oscuro o fuese susceptible de contener ácido silícico disuelto, colocar una

parte alícuota que contenga como máximo 120 mg. de K_2O en un matraz aforado de 100 ml., añadir agua de bromo y hacer hervir hasta que el bromo en exceso se haya eliminado. Enfriar, completar a 100 ml. con agua y filtrar. Valorar el potasio en una parte alícuota conveniente del filtrado según la técnica indicada más arriba.

20(a).6.2. Si la pureza del precipitado es dudosa, por ejemplo, si no estuviere de un blanco puro, lavar con acetona después de desecado y pesado. El tetrafenilborato de potasio se disuelve fácilmente en la acetona. Secar, enfriar y pesar de nuevo el crisol. La diferencia representa el peso del tetrafenilborato de potasio.

20(a).7. Referencias.

1. Método O. C. D. E. Edición 1961, número 11.

20(b). POTASIO SOLUBLE EN AGUA

Método volumétrico

20(b).1. Principio.

Precipitar el potasio de una disolución de la muestra (previamente tratada para eliminar posibles interferencias) con un exceso de disolución normalizada de tetrafenilborato sódico. Después de separar el precipitado de sal potásica, valorar el exceso de reactivo con una disolución patrón de una sal de amonio cuaternario, usando como indicador amarillo de titanio (amarillo Clayton).

Se aplica a todos los abonos potásicos solubles en agua.

20(b).2. Material y aparatos.

20(b).2.1. Matraces aforados.

20(b).2.2. Vasos de 250 ml.

20(b).2.3. Microbureta de 10 ml.

20(b).3. Reactivos.

20(b).3.1. Disolución de hidróxido sódico al 20 por 100: Disolver 20 g. de NaOH en 100 ml. de H_2O .

20(b).3.2. Disolución de formaldehído al 37 por 100.

20(b).3.3. Disolución de tetrafenilborato de sodio (TPBS) aproximadamente al 1,2 por 100: Disolver 12 g. de $B(C_6H_5)_4Na$ en aproximadamente 800 ml. de H_2O . Añadir 20-25 g. de $Al(OH)_3$, agitar cinco minutos y filtrar (papel Whatman número 42 o equivalente) en un matraz de 1 litro. Lavar el vaso ligeramente con H_2O y añadir al filtrado. Recoger el filtrado entero, añadir 2 ml. de NaOH al 20 por 100, diluir hasta volumen con H_2O y mezclar. Dejar en reposo cuarenta y ocho horas y normalizar. Ajustar de forma que 1 ml. de TPBS sea igual al 1 por 100 de K_2O . Guardar a temperatura ambiente.

20(b).3.4. Disolución del cloruro amónico cuaternario aproximadamente al 0,625 por 100: Diluir 50 ml. de cloruro de zefirán (disponible en farmacias como cloruros de alquildimetilbenzil amonio con el nombre comercial de Armil) al 12,8 por 100 hasta 1 litro con H_2O , mezclar y normalizar. El bromuro de cetiltrimetilamonio puede sustituir al cloruro de zefirán. Si se utiliza otra concentración, ajustar el volumen.

20(b).3.5. Amarillo de titanio (Clayton Yellow; índice de color número 19.540) al 0,04 por 100: Disolver 40 mg. en 100 ml. de H_2O .

20(b).4. Procedimiento.

Normalización de las disoluciones.

20(b).4.1. Cloruro de zefirán: Añadir a 1 ml. de disolución de TPBS, en erlenmeyer de 125 ml., 20-25 ml. de H_2O , 1 ml. de NaOH al 20 por 100, 2,5 ml. de HCHO, 1,5 ml. de $C_2O_4(NH_4)_2$ al 4 por 100 y 6-8 gotas de indicador. Valorar hasta punto final rosa con disolución de cloruro de zefirán utilizando una bureta semimicro de 10 ml. Ajustar la disolución de cloruro de zefirán de forma que 2 ml. sea igual a 1 ml. de disolución TPBS.

20(b).4.2. Disolución de tetrafenilborato de sodio: Disolver 2,5 g. de PO_4KH_3 en H_2O en matraz aforado de 250 ml., añadir 50 ml. de $C_2O_4(NH_4)_2$ disolución al 4 por 100, diluir hasta volumen con H_2O y se mezcla. (No es necesario llevarla a ebullición.) Transferir una alícuota de 15 ml. (51,92 mg. de K_2O igual a 43,10 mg. de K) a matraz aforado de 100 ml., añadir 2 ml. de NaOH al 20 por 100, 5 ml. de HCHO y 43 ml. de reactivo TPBS. Diluir hasta volumen con H_2O , mezclar por completo, dejar en reposo cinco-diez minutos y pasar a través del filtro seco. Transferir una alícuota de 50 ml. del filtrado a un erlenmeyer de 125 ml., añadir 6-8 gotas de indicador y valorar el exceso de reactivo con disolución de zefirán. Calcular el título en la forma siguiente:

$$F = 34,61 / (43 \text{ ml.} - \text{ml. de zefirán}) = \% K_2O / \text{ml. de reactivo TPBS.}$$

El factor F se aplica a todos los fertilizantes, si se diluyen 2,5 g. de muestra hasta 250 ml. y se toma una alícuota de 15 ml. para análisis. Si los resultados van a expresarse como K en vez de como K_2O , sustituir 34,61 por 28,73 en el cálculo de F.

20(b).4.3. Introducir una muestra de 2,5 g. (1,25 g. si K_2O es superior al 50 por 100) en un matraz aforado de 250 ml., añadir 50 ml. de $C_2O_4(NH_4)_2$ al 4 por 100 y 125 ml. de H_2O y hervir durante treinta minutos. (Si hay presente materia orgánica, añadir 2 g. de carbón activado libre de K antes de la ebullición.) Enfriar, diluir hasta volumen con H_2O , mezclar y filtrar por filtro seco o dejar en reposo hasta que quede clara. Transferir una alícuota de 15 ml. de disolución de muestra a un matraz aforado de 100 ml. y añadir 2 ml. de NaOH al 20 por 100 y 5 ml. de HCHO. Añadir 1 ml. de la disolución patrón TPBS por cada 1 por 100 (1/2 si se tomaron 1,25 g. de muestra) de K_2O , que se supone contiene la muestra, más 8 ml. en exceso para asegurar la precipitación completa. Diluir hasta volumen con H_2O , mezclar por completo, dejar en reposo cinco-diez minutos y filtrar por filtro seco (Whatman número 12 o equivalente). Transferir 50 ml. de filtrado a erlenmeyer de 125 ml., añadir seis-ocho gotas de indicador y valorar el exceso de reactivo con disolución patrón de zefirán.

20(b).5. Cálculo.

Porcentaje de K_2O en la muestra igual a (ml. de TPBS añadidos menos ml. de zefirán) por F; donde F es igual a porcentaje de K_2O /ml. de reactivo TPBS. (Multiplicar por dos si se ha utilizado 1,25 g. de muestra.)

20(b).6. Referencias.

1. Métodos de análisis A. O. A. C., número 2.090.

20(c). POTASIO SOLUBLE EN AGUA

Método fotométrico de llama

20(c).1. Principio.

Se funda en la comparación de la medida de intensidades de emisión de átomos excitados en una llama, de una disolución problema desconocida, y de una disolución patrón de concentración conocida.

Para evitar interferencias, eliminar los metales pesados por precipitación con oxalato amónico, y los aniones interferentes por retención mediante resinas cambiadoras.

Se aplica a todos los abonos potásicos solubles en agua.

20(c).2. Material y aparatos.

20(c).2.1. Matraces aforados de 250 ml. y 500 ml.

20(c).2.2. Pipetas de distintos tamaños.

20(c).2.3. Papel milimetrado.

20(c).2.4. Columna de cambio iónico: Se hace de tubo de vidrio de pared normalizada, y 39,5 cm. de longitud y 2,5 cm. de diámetro exterior; cerrar un extremo con tapón de goma número 4, con un orificio a través del cual se inserta una llave de dos pasos o un tubo de vidrio conectado a un tubo de goma y al empalme del compresor. No dejar que el tubo de la llave sobresalga por encima del tapón. Elegir un tapón suficientemente grande para que no quede espacio entre el extremo del tapón y la pared de la columna. También puede utilizarse tubo de vidrio de cromatografía de 30,5 cm. y 1,9 cm. de diámetro interno, con llave o válvula en el fondo para controlar el caudal de líquido.

Colocar un taco de lana de vidrio en el fondo de la columna, cerrar la válvula y añadir H_2O hasta 10 cm. de altura. Transferir una porción de resina a un vaso de 200 ml. y suspender en H_2O . Transferir la suspensión a la columna y ajustar la altura de la resina compacta a 20 cm. Drenar el exceso de H_2O hasta que queda a 2,5 cm. de la parte superior. Regenerar la resina después de que se hayan pasado 10 alícuotas sucesivas, excepto con amberlita IR-4B con la que pueden utilizarse 20 alícuotas. Para el Na, regenerar después de hacer pasar cinco alícuotas.

20(c).2.5. Preparación de la resina: Colocar 450 g. de resina en vaso de cuatro litros y añadir dos litros de NaOH al 5 por 100. Agitar treinta minutos con agitador eléctrico. Dejar sedimentar la resina y decantar la disolución de NaOH. Repetir el tratamiento con NaOH al 5 por 100 dos veces más y decantar la disolución de NaOH después del tratamiento final. Añadir dos litros de H_2O a la resina, agitar unos minutos, dejar la resina sedimentar y decantar el H_2O de lavado. Repetir tres-cuatro veces. La resina quedará ahora en la forma de base libre. Regenerar a la forma NO_3^- tratando tres veces con NO_3H al 5 por 100 en la misma forma que como con la disolución de NaOH. Lavar la resina con H_2O hasta que el agua de

lavado alcance pH 2 o superior mediante el lavado por retroceso en la columna o agitando y decantando en un vaso grande. Guardar la resina cubierta de H_2O en frasco tapado.

20(c).2.6. Fotómetro de llama.

20(c).3. Reactivos.

20(c).3.1. Disolución de oxalato amónico: Disolver 40 g. de $C_2O_4(NH_4)_2$ en un litro de H_2O .

20(c).3.2. Indicador rojo de metilo: Disolver 0,2 g. de rojo de metilo en 100 ml. de alcohol.

20(c).3.3. Acido nítrico diluido (1 + 10).

20(c).3.4. Utilizar una resina de cambio aniónico de basicidad intermedia o débil, tal como amberlita IR-4B (Fisher Scientific Co., Pittsburg, Pa), duolita A-7 o duolita A-41 (Resinous Products Co., Redwood City, Calif.), de-acidita o permutita-S (Permutit Inc., 50 West th St. New York, N. Y. 10036), o equivalente.

20(c).3.5. Nitrato potásico o cloruro potásico: Recristalizar dos veces a partir de H_2O la sal de grado reactivo y desecar cinco horas a 105° C.

20(c).4. Procedimiento.

20(c).4.1. Preparación de la disolución problema.

(A) Mezclas de fertilizantes y sulfato potásico magnésico. Pesar 1,5058 g. de muestra en matraz aforado de 250 ml. utilizar matraz de 500 ml. si la muestra contiene más del 30 por 100 de K_2O , añadir 125 ml. de H_2O y 50 ml. de disolución $C_2O_4(NH_4)_2$ y hervir treinta minutos. Enfriar, diluir hasta volumen, mezclar y pasar por filtro seco.

20(c).4.2. (B). Sulfato y cloruro potásico: Disolver 1,5058 g. en H_2O y diluir hasta 500 ml.

20(c).4.3. Preparación de la curva patrón: Disolver 1,2931 g. de NO_3K (o 0,9535 g. de ClK) en H_2O y diluir hasta 500 ml. (1.000 p. p. m. de K). Preparar las disoluciones patrón por dilución cubriendo los límites 0-80 p. p. m. de K a intervalos no superiores a 10 p. p. m. y añadiendo la cantidad adecuada de NO_3Li si va a utilizarse un instrumento con patrón interno. Preparar la curva patrón de emisión frente a concentración ajustando el instrumento de forma que 50 p. p. m. de K dé lecturas próximas al centro de la escala. Atomizar porciones de disoluciones patrón hasta que las lecturas para las series sean reproducibles.

20(c).4.4. Determinación.

(A). Mezclas de fertilizantes, sulfato potásico y sulfato potásico magnésico.-Transferir una alícuota de 10 ml. de disolución de la muestra a un vaso de 250 ml. Añadir una gota de rojo de metilo y neutralizar con NO_3H (1 + 10). Ajustar el nivel de H_2O en la columna hasta la parte superior de la resina y transferir cuantitativamente la alícuota a la columna. Abrir la llave para obtener una proporción de flujo de dos gotas/seg., recoger el efluente en matraz aforado de 250 ml. Lavar la alícuota dentro de la resina con dos tres pequeñas porciones de H_2O . Recoger 50-75 ml. de efluente, luego abrir la llave y recoger 100 ml. adicionales vertiendo H_2O en la columna, procurando que el nivel de H_2O no quede por debajo de la parte superior de la columna de resina. Diluir hasta volumen y mezclar (si se utiliza instrumento con patrón interno, se necesita añadir la cantidad precisa de NO_3Li antes de diluir a volumen).

20(c).4.5. Atomizar porciones de muestra varias veces para obtener lecturas medias seguras para cada disolución. Determinar las p. p. m. de K a partir de la curva patrón. (La temperatura de las disoluciones patrón y de la muestra no deben diferir en más de 2° C.).

20(c).4.6. (B). Cloruro potásico. Proceder como en (A) pero omitir la neutralización y el tratamiento con la resina.

20(c).4.7. Prueba de comportamiento del instrumento y el procedimiento.

Pesar 1,5058 g. de ftalato ácido de potasio (patrón primario) y transferir a un matraz aforado de 250 ml. Añadir 0,5 g. de $PO_4H(NH_4)_2$ y proceder como en 20(c).4.1. empezando en añadir 125 ml. de H_2O ... % K_2O calculado debe ser igual a 23,0.

20(c).5. Cálculo.

Cuando el % de K_2O es de 0 a 30, el % K_2O = p. p. m. K/2.

Cuando el % de K_2O es mayor de 30, el % K_2O = p. p. m. K/1.

20(c).6. Observaciones.

Las sales de 20(c).3.5 no es necesario recristalizarlas si se dispone de una pureza de grados espectrográficos.

20(c).7. Referencias.

1. Métodos de análisis A. O. A. C. Edición de 1970, número 2.084.

21. POTASIO, TOTAL

21.1. Principio.

Consiste en solubilizar el potasio insoluble en agua, pero que puede ser útil como fertilizante, y determinar el total a continuación por el método gravimétrico u otro cualquiera.

Aplicable a los abonos orgánicos que no pueden ser analizados por los métodos anteriores.

21.2. Material y aparatos.

Como en 20(a).2.

21.3. Reactivos.

21.3.1. CIH.

21.3.2. NO₂H.

21.3.3. El resto como en 20(a).3.

21.4. Procedimiento.

21.4.1. Pesar 10 g. del problema y calcinar en una cápsula de platino lentamente, removiendo el contenido y no elevando mucho la temperatura. Obtenida la calcinación, agregar a la cápsula agua caliente, decantando cuidadosamente el contenido a un matraz aforado de 250 ml.

21.4.2. Volver a agregar a la cápsula agua acidulada con CIH, calentando con cuidado para que no haya proyecciones, lavar con agua caliente y agregar cinco gotas de NO₂H arrastrando todo el contenido de la cápsula al matraz en el que debe hervir el contenido durante unos diez minutos. Dejar enfriar a la temperatura ambiente, enrasar y agitar.

21.4.3. Filtrar, y del filtrado tomar 50 ml., que equivalen a 2 g. de problema, y evaporar en cápsula de platino hasta sequedad, calcinando ligeramente.

El residuo se trata por agua caliente y filtra, lavando escrupulosamente la cápsula y el filtro.

21.4.4. En el filtrado, determinar el potasio como en el método gravimétrico del potasio soluble en agua.

21.5. Cálculo.

Como en 20(a).5.

21.6. Observaciones.

En lugar del método gravimétrico puede emplearse otro de los descritos para el potasio soluble en agua.

21.7. Referencias.

1. Análisis de Abonos. Ministerio de Agricultura. 1953. Madrid.

II. Autoridades y Personal

NOMBRAMIENTOS, SITUACIONES E INCIDENCIAS

MINISTERIO DE EDUCACION Y CIENCIA

ORDEN de 18 de agosto de 1972 por la que se aprueba el expediente de oposiciones a ingreso en el Cuerpo Facultativo de Archiveros, Bibliotecarios y Arqueólogos (Sección de Archivos y Sección de Bibliotecas) y se nombra funcionarios de carrera del expresado Cuerpo a los señores que se mencionan.

Imo. Sr.: Vistos los expedientes de oposiciones de ingreso en el Cuerpo Facultativo de Archiveros, Bibliotecarios y Arqueólogos, en sus dos Secciones de Archivos y de Bibliotecas, cuya convocatoria fué publicada en el «Boletín Oficial del Estado» de 11 de agosto de 1971, y terminado el plazo de presentación de documentos de los opositores aprobados por los Tribunales calificadoros respectivos, de conformidad con lo que se dispone en la norma 25 de la Orden de convocatoria de 31 de julio de 1971, Este Ministerio ha acordado lo siguiente:

Primero.—Aprobar los dos expedientes de la citada oposición de ingreso en el Cuerpo Facultativo de Archiveros, Bibliotecarios y Arqueólogos, en los que no ha habido reclamaciones de ninguna clase, y las propuestas de los Tribunales, elevadas a esa Dirección General con fecha 20 de abril de la Sección de Archivos y 17 de mayo de la Sección de Bibliotecas.

Segundo.—Nombrar funcionarios del Cuerpo Facultativo de Archiveros, Bibliotecarios y Arqueólogos a los señores que se citan, por orden de puntuación, con la retribución anual que les corresponda por aplicación del coeficiente 4,5, que asignó al citado Cuerpo el Decreto 1427/1965, de 28 de mayo, complementario de la Ley de Retribuciones de 4 de mayo del mismo año y que se determina en el anexo IV de cada funcionario:

Número 1. 41,40 puntos. Don José Manuel Mata Castillón. Sección de Archivos. Número A25EC428 de Registro de Personal. Con destino en el Archivo y Biblioteca del Ministerio de Hacienda. Fecha de nacimiento: 12 de diciembre de 1945.

Número 2. 40,80 puntos. Don Lorenzo Ruiz Hidalgo. Sección de Bibliotecas. Número A25EC429 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca del Ministerio del Aire. Fecha de nacimiento: 21 de septiembre de 1940.

Número 3. 38,00 puntos. Don Antonio Moñó Munstiz. Sección de Bibliotecas. Número A25EC430 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Madrid. Fecha de nacimiento: 6 de agosto de 1941.

Número 4. 37,40 puntos. Doña María Milagros Del Corral Beltrán. Sección de Bibliotecas. Número A25EC431 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Madrid. Fecha de nacimiento: 2 de diciembre de 1945.

Número 5. 36,10 puntos. Doña María del Rosario García Aser. Sección de Archivos. Número A25EC432 de Registro de Personal. Con destino en el Servicio de Archivos de Toledo. Fecha de nacimiento: 15 de febrero de 1935.

Número 6. 34,80 puntos. Doña María del Pilar Lizán Arbeloa. Sección de Bibliotecas. Número A25EC433 de Registro de Personal, con destino en la Biblioteca Pública y Archivo Histórico de Mahón (Baleares). Fecha de nacimiento: 23 de febrero de 1948.

Número 7. 34,50 puntos. Doña Carolina Sevilla Merino. Sección de Bibliotecas. Número A25EC434 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Valencia. Fecha de nacimiento: 30 de junio de 1942.

Número 8. 33,90 puntos. Doña María del Pilar Romero Puente. Sección de Bibliotecas. Número A25EC435 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Zaragoza. Fecha de nacimiento: 25 de octubre de 1922.

Número 9. 33,40 puntos. Doña María del Carmen Fernández Cuervo. Sección de Archivos. Número A25EC436 de Registro de Personal. Con destino en el Servicio de Archivos de León. Fecha de nacimiento: 26 de abril de 1942.

Número 10. 33,35 puntos. Don Luis Enrique Romera Iruela. Sección de Archivos. Número A25EC437 de Registro de Personal. Con destino en el Archivo General de Indias de Sevilla. Fecha de nacimiento: 31 de agosto de 1948.

Número 11. 33,00 puntos. Doña María Nieves Calvo Alonso-Cortés. Sección de Bibliotecas. Número A25EC438 de Registro de Personal, con destino en la Biblioteca de la Universidad de Santiago. Fecha de nacimiento: 26 de agosto de 1948.

Número 12. 32,90 puntos. Doña María Josefa García Gómez. Sección de Archivos. Número A25EC439 de Registro de Personal. Con destino en el Servicio de Archivos de Burgos. Fecha de nacimiento: 9 de junio de 1945.

Número 13. 32,30 puntos. Doña María Esperanza Salán Paniagua. Sección de Bibliotecas. Número A25EC440 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Zaragoza. Fecha de nacimiento: 4 de mayo de 1942.

Número 14. 32,20 puntos. Doña María Begoña Ibáñez Ortega. Sección de Bibliotecas. Número A25EC441 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca Pública de la Ciudad de Zaragoza. Fecha de nacimiento: 18 de octubre de 1946.

Número 15. 31,80 puntos. Don Emiliano Pérez Frías. Sección de Bibliotecas. Número A25EC442 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca Pública y Archivo de la Delegación de Hacienda de Vigo (Pontevedra). Fecha de nacimiento: 18 de julio de 1934.

Número 16. 31,80 puntos. Don Manuel Vaquerizo Gil. Sección de Archivos. Número A25EC443 de Registro de Personal. Con destino en el Servicio de Archivos de Santander. Fecha de nacimiento: 20 de diciembre de 1946.

Número 17. 31,70 puntos. Doña María Dolores Corréns Rodríguez. Sección de Bibliotecas. Número A25EC444 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Barcelona. Fecha de nacimiento: 24 de noviembre de 1928.

Número 18. 31,70 puntos. Don Jesús María Ferro Delgado. Sección de Archivos. Número A25EC445 de Registro de Personal. Con destino en el Servicio de Archivos de Vizcaya. Fecha de nacimiento: 4 de julio de 1942.

Número 19. 30,50 puntos. Doña María Victoria Oliver Muñoz. Sección de Bibliotecas. Número A25EC446 de Registro de Personal. Con destino en la Biblioteca de la Universidad de Barcelona. Fecha de nacimiento: 21 de diciembre de 1933.