

Programa Nacional de Interlaboratorios de Suelos Agropecuarios (PROINSA)

Análisis de muestras de suelo: limitaciones de los
ensayos y ventajas en la normalización de
protocolos.

**Ejemplos: Capacidad Intercambio Catiónico y Bases
Intercambiables**

Pergamino, 5 de diciembre de 2011

Algunos conceptos

- **Análisis**conjunto de acciones destinadas a estudiar la naturaleza de
- **Muestra** ... fracción representativa del objeto en estudio
- **Ensayo o método analítico** ... procedimiento que permite determinar la fracción de una “sustancia” problema en una muestra
- **Analito**..”sustancia” problema
- **Protocolo** ... secuencia fija de acciones que se llevan a cabo en un procedimiento

Que esperamos del ensayo

- ✓ Selectividad o especificidad
- ✓ Límite de determinación y cuantificación adecuados
- ✓ Sensibilidad
- ✓ Repetibilidad (r)
- ✓ Reproducibilidad (R)
- ✓ Robustez
- ✓ Linealidad

Que esperamos del laboratorio

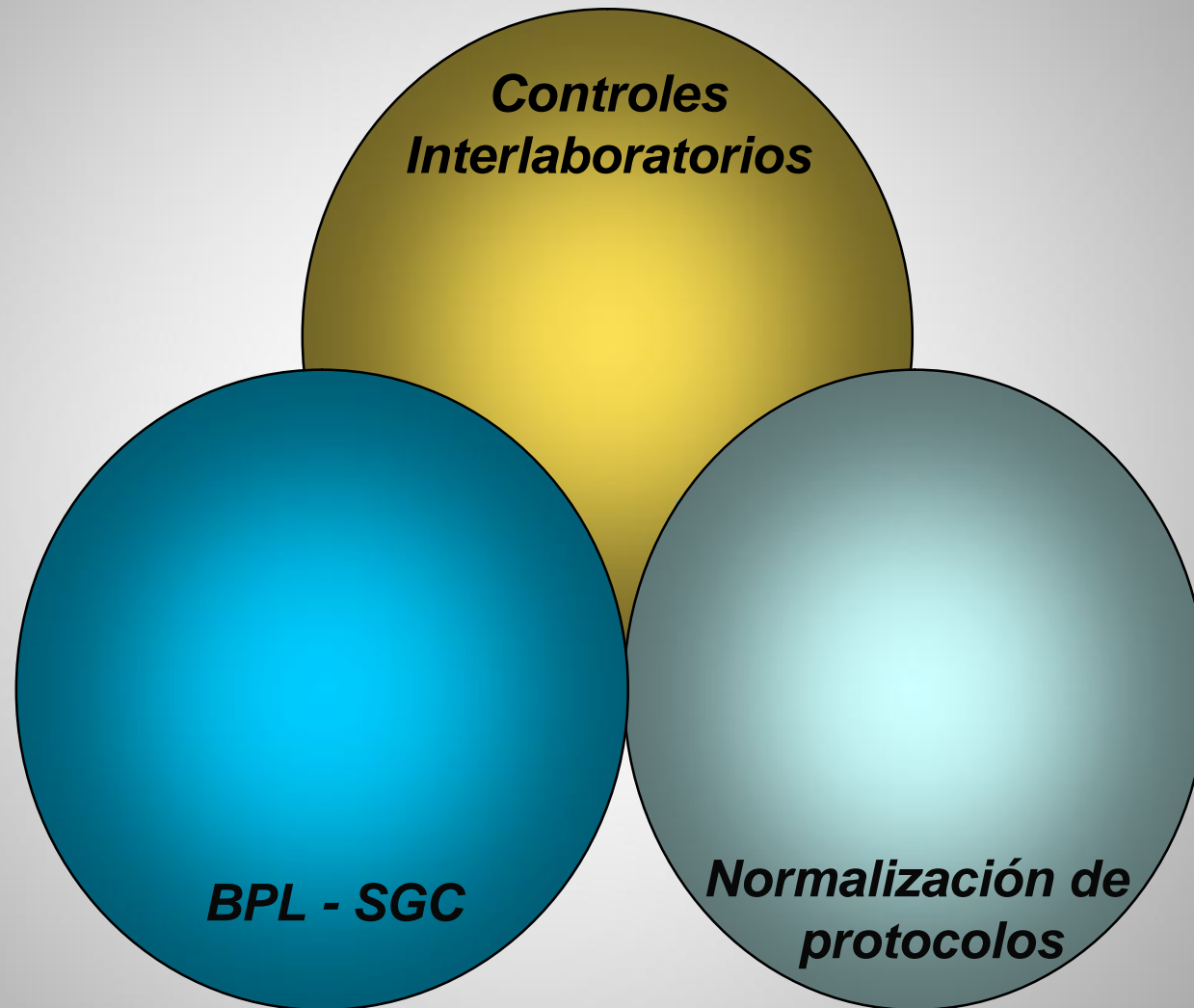
- Que el ensayo utilizado satisfaga el objetivo acordado
- Que los resultados provengan de métodos probados y normalizados
- Que el equipamiento utilizado sea el adecuado y esté controlado.
- Que las mediciones sean consistentes con las realizadas en otros laboratorios (evidencias de intercontroles)
- Que el personal sea competente (calificado)

Que esperamos del resultado

- **Precisión....y con la mayor veracidad** posible
- Expresado en unidades adecuadas
- Mejor aún, con la incertidumbre asociada

K intercambiable : $(2.0 \pm 0.1) \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$

Si deseamos obtener un buen resultado ..



Análisis de muestras de suelo..

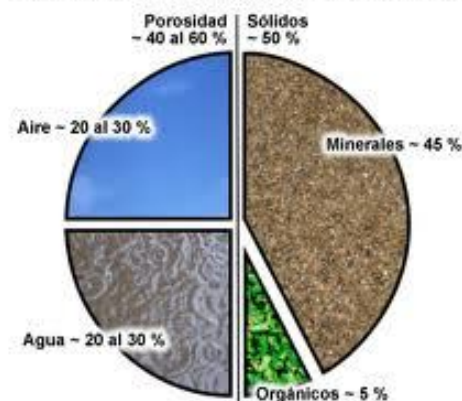
Problemas asociados a los ensayos....

1. Característica de la muestra
2. Definición de “analito”
3. “analitos” método-dependiente



La muestra de suelo.. ..una mezcla heterogénea

Componentes del suelo y promedios normales



©The COMET Program

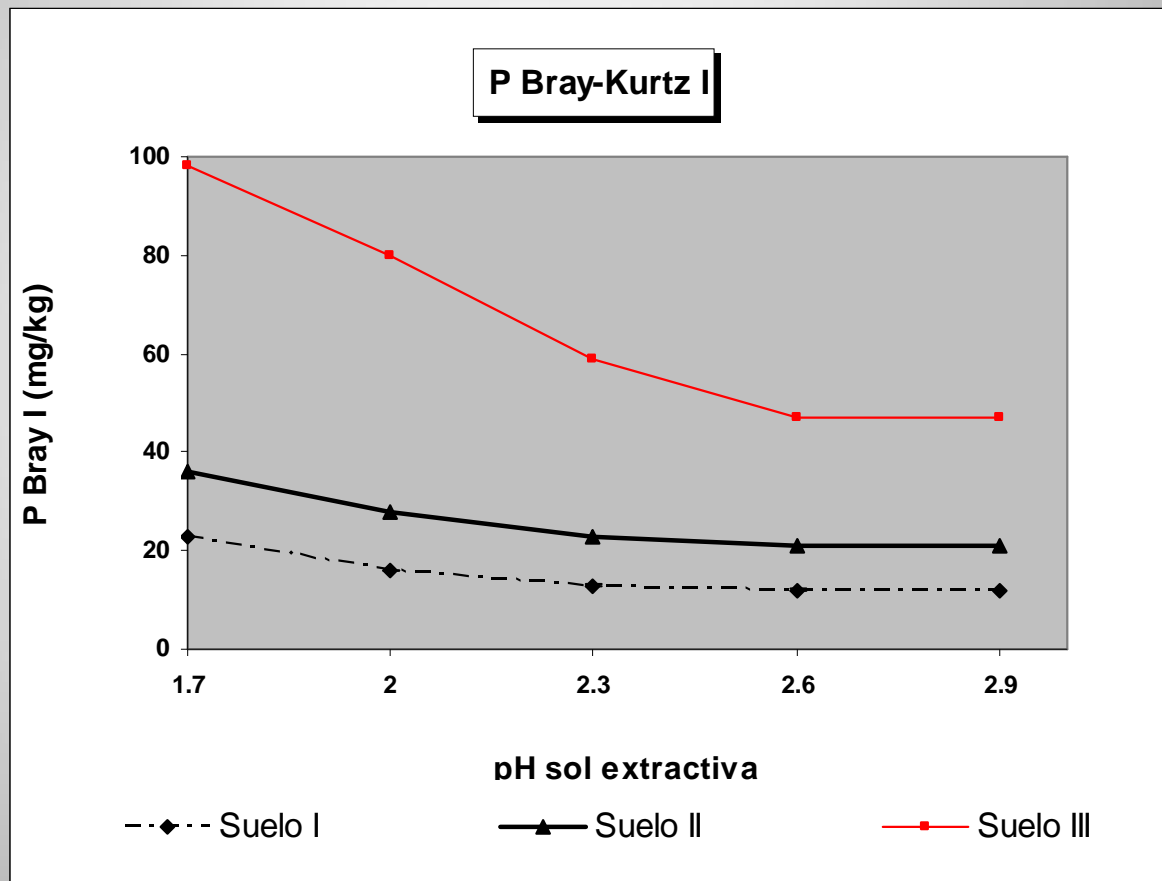
- Conformada por diferentes constituyentes de distinta granulometría.
- Las partículas también pueden ser conglomerados integrados por diversos constituyentes.
- Analitos que se corresponden con determinados constituyentes de la matriz
- Existe interacción de los analitos con la matriz

Analitos

Definición y dependencia del método

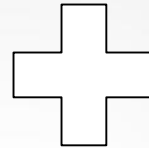
Analito	Dependiente de ..
CO oxidable	Poder oxidativo de la mezcla sulfocrómica
P extraíble	Condiciones de equilibrio durante la extracción
H intercambio	pH y base conjugada del extractante
CIC	pH de la solución y tipo de catión saturante

Influencia del pH de la solución extractiva Bray I en el nivel de cuantificación del P



Etapas del ensayo

EXTRACCIÓN



CUANTIFICACIÓN

Normalizar

Controlar

Capacidad de Intercambio Catiónico CIC

Qué es la CIC ?

Es la propiedad que tienen algunos constituyentes del suelo de intercambiar cationes con la solución circundante, a través de una reacción **estequiométrica y reversible**.

Analíticamente se entiende como la máxima capacidad que tiene un suelo para adsorber cationes, mediante el intercambio estequiométrico y reversible, en las condiciones establecidas por el ensayo.

Se expresa en meq/100g o $\text{cmol}_{(+)} \text{kg}^{-1}$ de suelo

Qué materiales tienen esa propiedad ?

Los coloides.....

Arcillas

Cristalinas Grupo 1:1 ..Caolinita ..CIC 20 cmol₍₊₎ kg⁻¹

Grupo 2:1 ..Esmectitas e illias ...CIC 60 a 100 cmol₍₊₎ kg⁻¹

Amorfas....óxidos /hidróxidos de Fe y Al...

Materia orgánica

Humus.....100 a 200 cmol₍₊₎ kg⁻¹

Cuál es su importancia agronómica ?

- Reserva y suministro de nutrientes
- Regulación del pH
- Adsorción de contaminantes

Cómo se determina la CIC ?

1º Se saturan los sitios de intercambio (cargas negativas) con un mismo catión

2º Se elimina el exceso del catión no adsorbido

3º Se desplaza el catión saturante

4º Se cuantifica el catión desplazado

✓ También se puede calcular como la sumatoria de todos los cationes desplazados, incluyendo la acidez intercambiable. En este caso correspondería denominarla Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva. (CICE)



Qué catión debería emplearse?

Aquel que..

- se intercambie fácilmente con los cationes adsorbidos
- también pueda ser fácilmente desplazado por otro catión
- no interfiera en las determinaciones de los cationes intercambiados
- mantenga los coloides del suelo floculados
- se pueda cuantificar fácilmente.

Errores...

Durante la saturación:

- **los sitios de intercambio no son completamente saturados**
 - el catión utilizado no desplaza a cationes fuertemente adsorbidos
 - la presencia de otros compiten con el catión saturante

- **el valor de la CIC varía con el pH de la solución saturante,** especialmente en suelos que contienen apreciable cantidad de MO y arcillas de carga variables.

Durante la eliminación del exceso de catión saturante

- El catión adsorbido puede ser intercambiado por H, producto de hidrólisis, o simplemente desplazado hacia la solución de lavado.
- En suelos con carbonatos la disolución del Ca/Mg pueden desplazar al catión adsorbido
- Puede perderse material fino, principalmente arcilla y MO, si no se mantiene el suelo floculado.

Durante el desplazamiento

- El catión puede ser retenido por otros fenómenos de adsorción (precipitación, quimiosorción o fijación entre las láminas de arcilla) y luego liberado
- Se pueden extraer cationes no intercambiables desde otros materiales, especialmente si se usa Ca, Mg o K como cationes saturantes

Saturación : Soluciones sugeridas

- **AcNH₄ a pH 7.0** (Schollemberger and Simon 1945)
para suelos neutros a ligeramente ácidos sin carbonatos

- **AcNa a pH 8.2** (Bower et al 1952)
suelos salinos, alcalinos con o sin carbonatos o con pocos materiales intercambiables pH dependiente

- **BaCl₂ – TEA a pH 8.2** (Mehlich 1953)
para suelos muy ácidos.

Acetato de amonio 1 M a pH 7

Ventajas:

- Genera un buffer muy estable a pH 7
- Se determina con mucha facilidad y no produce interferencia en la evaluación de las BIC.
- Con una concentración 1 M mantiene el suelo floculado.

Desventajas:

- En suelos con alto contenido de MO, o arcillas 1:1 el amonio no desplaza totalmente los H y Al.
- En suelos con vermiculita el NH_4 puede quedar retenido
- Disuelve el Ca y Mg de los carbonatos.

Acetato de sodio 1M a pH 8.2

Ventajas:

- No se fija entre las láminas de las arcillas (vermiculita)
- Se determina con mucha facilidad por fotometría de llama.
- Disuelve menor cantidad de Ca/Mg de los carbonatos

Desventajas

- pH de la solución menos estable
- Con altos contenidos de arcilla o MO el suelo tiende a dispersarse.
- Interfiere en la determinación de Na y K intercambiable

Cationes intercambiables (CI) y Bases Intercambiables (BI)

CI : Ca Mg Na K H Al Fe Mn

BI : Ca Mg Na K

Interferencias

- Sales solubles..lavar o descontar
- Carbonatos..no informar Ca y Mg, o usar Mehlich
- Yeso..no informar Ca

Complexometría (EDTA)

Titulación por retorno

Se agrega solución de EDTA en exceso, se forma el complejo con el catión y luego se titula el exceso de EDTA (Ej Cr III)

Titulación indirecta

Utilizada para aniones, por ejemplo Sulfatos; se agrega un exceso de Ba, precipita el sulfato y luego se titula el exceso de Ba

Titulación por desplazamiento.

Ca y Mg. El complejo Metal – Indicador debe ser menos estable que el complejo EDTA – Metal

Solución de EDTA

- El EDTA es un agente quelante tetradentado, no selectivo.
- Es conveniente usar sal disódica, pudiéndose secar a 80° C.
- Las soluciones de EDTA no son patrón primario, deben valorarse.
- Debe usarse agua libre de cationes
- Es conveniente adicionar Mg para mejorar el punto final cuando se usa el indicador Negro de Eriocromo T
- Las soluciones muy diluidas deben guardarse en frascos de polietileno (evitar recipientes de vidrio)

Interferentes

Cation	Log K	ppm	Elimina
Mg	8.7		pH >12.3
Ca	10.6		
Mn	13.5	> 10	Carbamato
Fe II	14.2	> 20	KCN o pH > 10
Zn	16.2	> 5	KCN
Cd	16.5		KCN
Cu	18.4	> 2	KCN
Fe III	25.1		Ác. Ascórbico
Al			Trietanolamina

Titulación con EDTA

- Si hay interferentes agregar, previo al buffer, ácido ascórbico y KCN, en ese orden.
- Ajustar correctamente el pH de la solución a titular.
- Agregar aproximadamente de 30 a 50 mg del indicador
- Cerca del punto final titular lentamente

Determinación de Ca y Mg

Ca y Mg

1. Tomar una alícuota y agregar supresores de interferencia si fuera necesario. Dejar reposar unos minutos.
2. Regular el pH a 10 con buffer $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ para mantener la estabilidad de los complejos EDTA-Ca y EDTA-Mg formados.
3. Agregar Indicador Negro de eriocromo T
4. Titular con EDTA hasta que el color rojo vinoso vire al azul

Determinación de Ca

Ca

1. Tomar una alícuota y agregar supresores de interferencia si fuera necesario. Dejar reposar unos minutos.
2. Regular el pH a 12.5 a 13 con buffer NaOH para precipitar cuantitativamente todo el Mg.
3. Agregar indicador (Murexina o HHSNN)
4. Titular **inmediatamente** con EDTA hasta viraje del indicador
5. Si reaparece el color inicial puede deberse a la solubilización del Mg

Indicadores

- ✓ No son estables en solución ...por lo tanto se preparan mezclas perfectamente porfirizadas con sales (NaCl, K₂SO₄)
- ✓ Son poco selectivos

Para Ca

MUREXIDA (purpurato de amonio)..rojo a azulvioleta

CALCON (solochrome dark blue) .rosa a azul

HHSNN o de Patton and Reeder ..rojo “vinoso” al azul

Para Ca + Mg

ERIOCROMO BLACK T (solochrome dark) ..rojo “vinoso” al azul

Espectrofotometría

Na y K : Emisión atómica

Preparar patrones con una matriz similar a la de ensayo, para controlar ionización

Ca Mg : Absorción atómica

Preparar patrones con una matriz similar a la de ensayo y adicionar supresores de interferencia en patrones y muestras

Muchas gracias por la
atención !