



Validación de métodos para determinación de Nitratos. Punto de partida para disminuir la variabilidad.

Lic. Nanci Kloster

Laboratorio de Suelo y Agua – EEA Anguil

PROGRAMA NACIONAL DE INTERLABORATORIOS DE SUELOS AGROPECUARIOS

Buenos Aires, 23 de Noviembre de 2012

Nitratos en suelo



Planificar el Manejo



Conservación

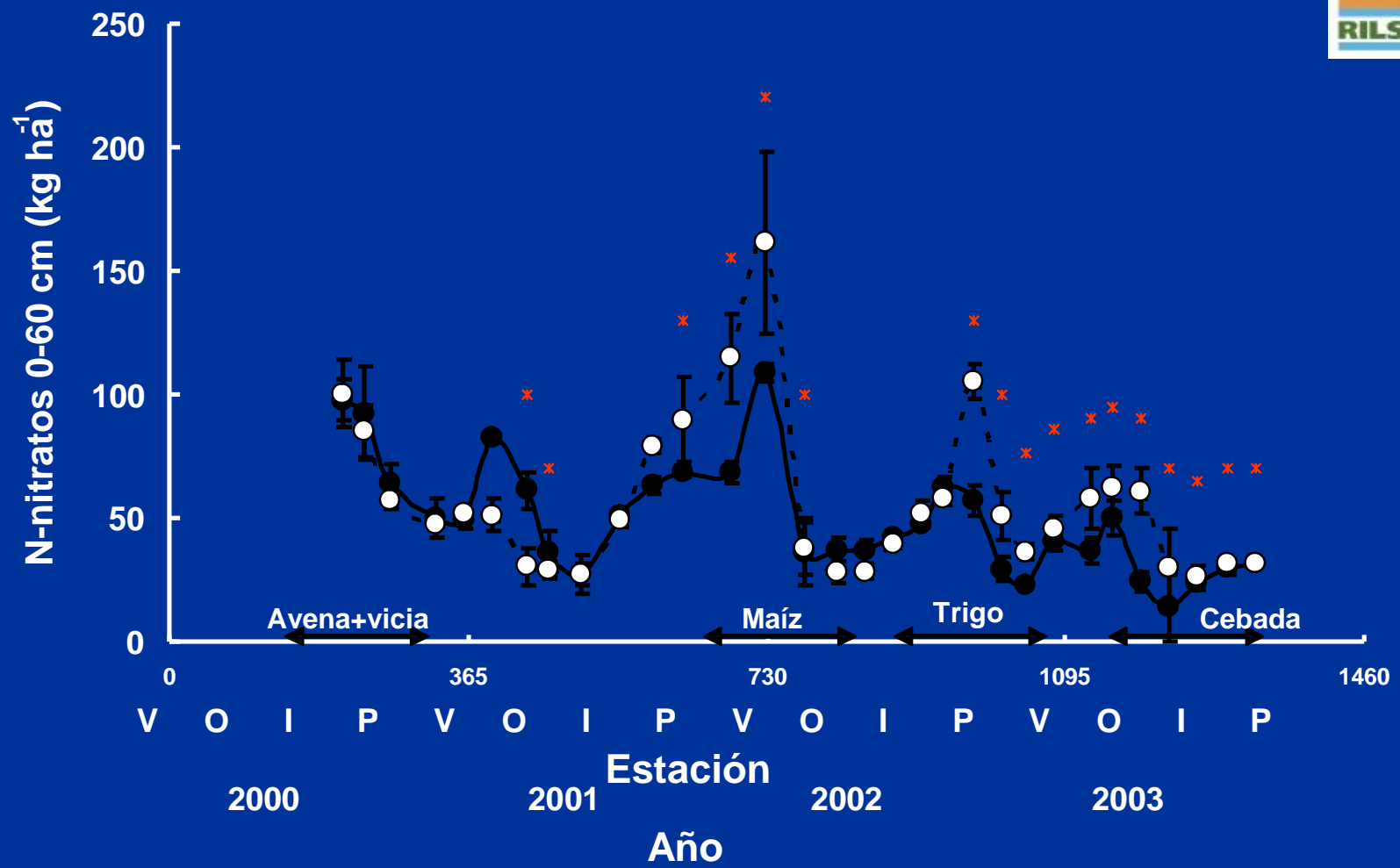


Muestreo



Análisis





Siembra directa: círculos negros Arado de disco: círculos blancos

PROINSA – Ronda 2012

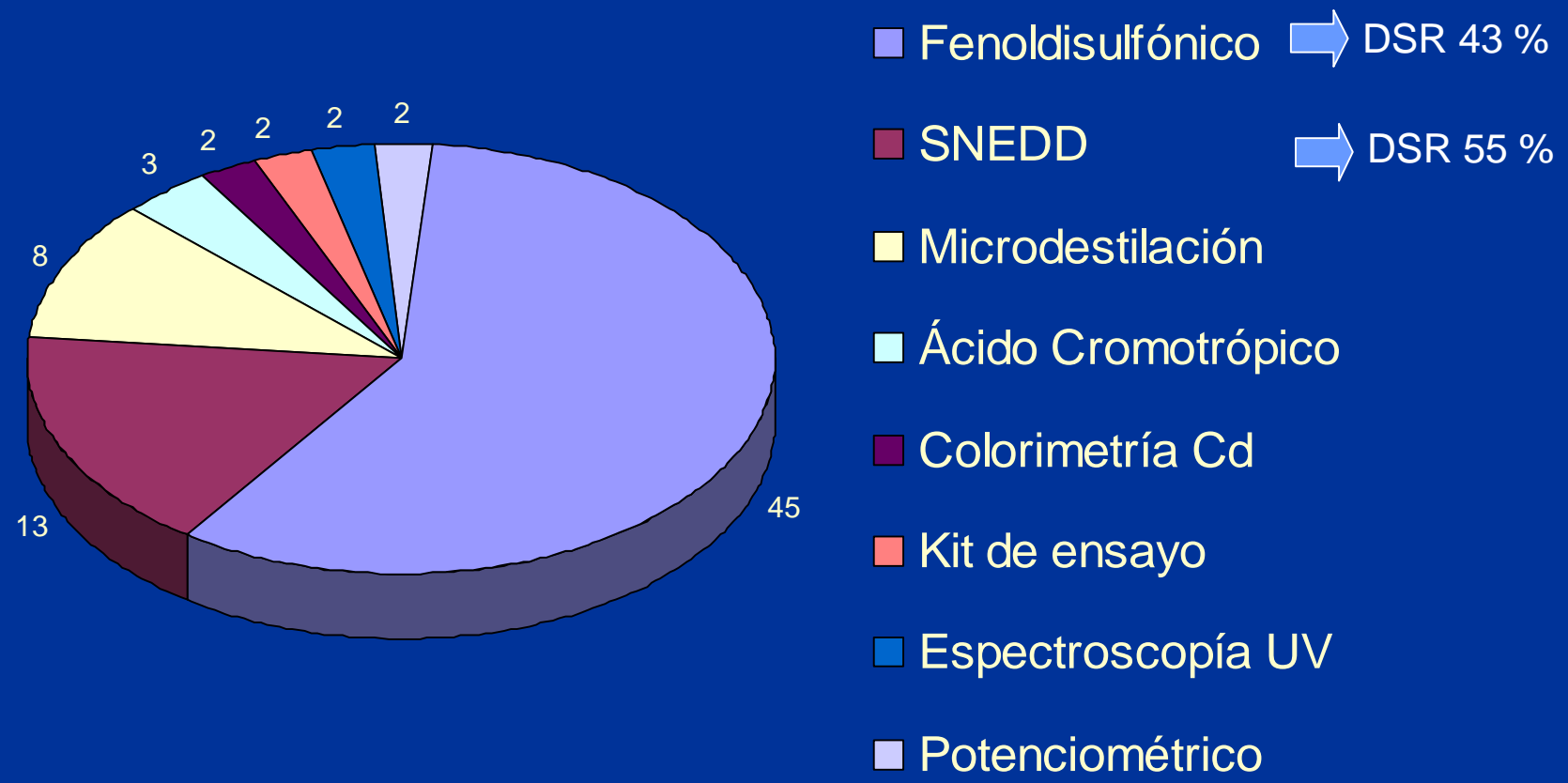
Estadísticos descriptivos

Valor Medio (mg/kg)	19,9	
Desvío Estándar	12,2	
Desvío Estándar Relativo (%)	61,5	>>> 29,3
Incertidumbre	1,8	

Mín. 1,8 – Máx. 78,3

PROINSA – Ronda 2012

Métodos Utilizados



¿Qué opción tenemos para
disminuir la variabilidad?



Validación de métodos



ISO 17025/ IRAM 301

**Sistema de Gestión de
Calidad**

¿Cómo realizar una Validación?

OAA. Guía para validación de métodos de ensayo

Objetivos:

- * Probar la aptitud del método
- * Probar la capacidad del laboratorio

Etapas:

1. Establecer los criterios de aceptación
2. Determinar los parámetros estadísticos
3. Evaluar los resultados

Ejemplo: Laboratorio de suelo y agua, EEA Anguil.

Interrogantes

Externo



¿El kit de ensayo mide lo mismo que el método de laboratorio?

Interno



¿Podríamos usar el electrodo ión selectivo para simplificar el procedimiento?



¿Cuáles son las aptitudes del método que utilizamos?

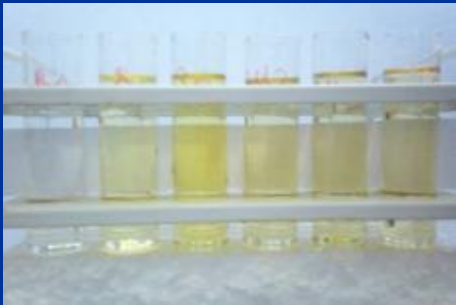
Tesis de Grado: “Validación de métodos analíticos para determinación de nitratos en suelo”.

UNLPam-INTA. Emilio Brambilla. 2012.

Métodos de análisis

Ácido Cromotrópico

(ACr)



Potenciométrico

(EIS)

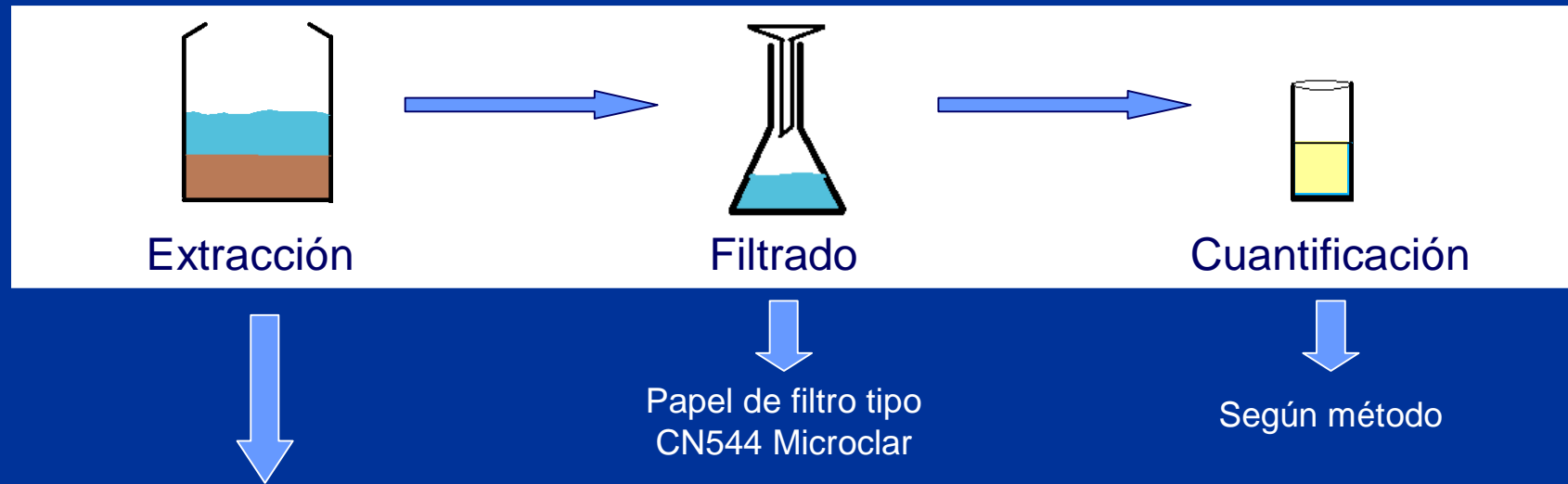


Kit de Ensayo

(NCH)



Procedimiento



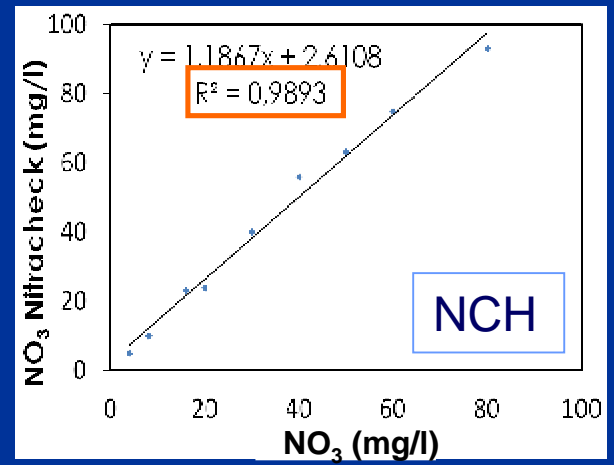
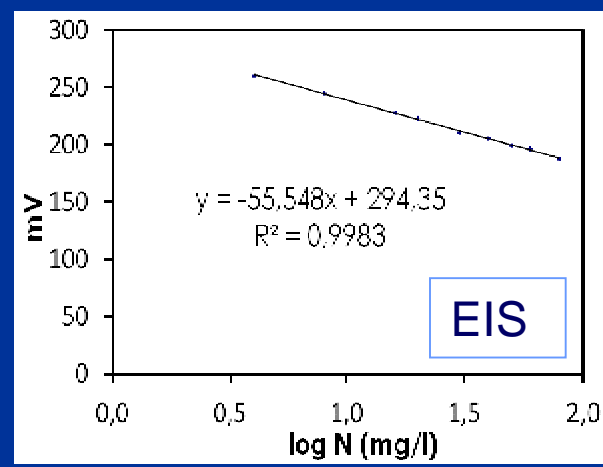
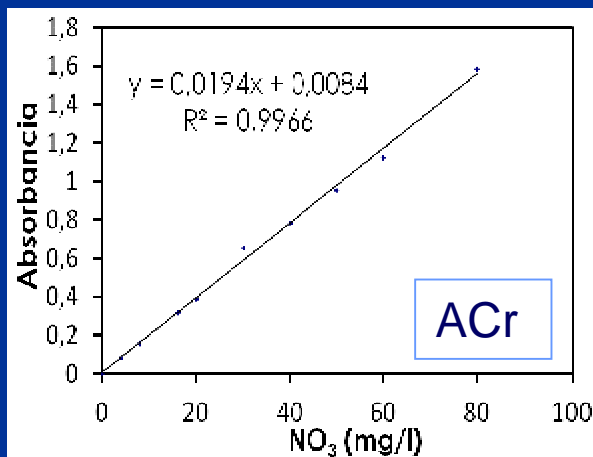
	Método		
	ACr	EIS	NCH
Extractante	Sulfato de calcio 3 x 10 ⁻² M	Sulfato de amonio 4 x 10 ⁻² M	Cloruro de potasio 2 x 10 ⁻⁴ M
Suelo : extractante	1:5	1:2	1:1
Modo de Agitación	180 gpm, vaivén	180 gpm, vaivén	Manual
Tiempo de agitación	10 min	10 min	2 min

Paso 1. Establecer los criterios de aceptación

Parámetro	Criterio
Linealidad	$r^2 > 0,99$
Sensibilidad	$DER_{pend} < 3 \%$
Veracidad	$V < 10 \%$ $t_{crit (0,05; 5)} 2,57$
Precisión	$DSR < 15 \%$
Límite de detección	$< 3 \text{ ppm}$
Límite de cuantificación	$< 9 \text{ ppm}$
Rango lineal	
Incertidumbre	$U_{rel} < 20 \%$

Paso 2. Determinar los parámetros estadísticos

Linealidad



Paso 2. Determinar los parámetros estadísticos

Veracidad

Método	NO ₃ ⁻ MR (mg/l)	NO ₃ ⁻ medido (mg/l)	Diferencia relativa, V(%)	t _{calc} (t _{crit} = 2,57)
ACr	60,2	57,1	5,2	2,55
EIS	96,2	114,1	18,82	6,60
NCH	69,6	68,5	1,58	0,86

EIS podría presentar interferencias propias del suelo

Paso 2. Determinar los parámetros estadísticos

Precisión

Repetibilidad

Precisión intermedia

Método	DS_R	$DSR \%_R$	DS_P	$DSR \%_P$
ACr	3,7	6,2	6,2	11,7
EIS	2,6	2,4	2,5	10,1
NCH	1,5	2,4	2,5	3,5



Los tres métodos estudiados son precisos

Paso 3. Evaluación de resultados

Parámetro	Criterio	Resultados		
		ACr	EIS	NCH
Linealidad	r^2 0,990	0,997	0,994 – 1*	0,989
Sensibilidad	$DER_{pend} < 3 \%$	2,1	0,3 – 3,0*	3,9
Veracidad	$V < 10 \%$	5,2	18,8	1,6
	t_{calc} $t_{crit (0,05; 5)} 2,57$	2,55	6,60	0,86
Repetibilidad	$DSR < 15 \%$	6,2	2,4	2,4
Precisión intermedia	$DSR < 15 \%$	11,7	10,1	3,5
Límite de detección	$< 3 \text{ ppm}$	2,7	0,6	6,5
Límite de cuantificación	$< 9 \text{ ppm}$	8,2	1,8	19,5
Rango lineal		8,2 - 80	1,8 - 1000	19,5 - 100
Incertidumbre	$U_{rel} < 20 \%$	14,8	24,7	4,5

Conclusiones del trabajo de tesis

El método del Ácido Cromotrópico resulta apto para el uso previsto

El método potenciométrico no resulta apto para su utilización en suelos de tipo Haplustol Entico y Ustipsament Típico.



Sobreestimación de Nitratos

El Kit de ensayo evaluado no es apto para recomendaciones de fertilización. Sin embargo resulta práctico para estimar el contenido de Nitratos a campo.



Límite de cuantificación 19,5 mg/L

En Síntesis...

La determinación de nitratos fue, es y seguirá siendo uno de los parámetros más importantes en la evaluación de suelos.

La validación de métodos podría contribuir a la disminución de la variabilidad de los resultados.





MUCHAS GRACIAS!

Lic. Nanci Kloster

EEA Anguil, nkloster@anguil.inta.gov.ar